



锂离子电池火灾灭火剂及灭火策略研究进展

黄江 金建泉 赵梁 梁家鑫 陈勇刚

Review of fire extinguishing agents and fire suppression strategies for lithium-ion battery fire

HUANG Jiang, JIN Jianquan, ZHAO Liang, LIANG Jiaxin, CHEN Yonggang

引用本文:

黄江, 金建泉, 赵梁, 梁家鑫, 陈勇刚. 锂离子电池火灾灭火剂及灭火策略研究进展[J]. 北科大: 工程科学学报, 2024, 46(11): 2121–2132. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.01.19.003

HUANG Jiang, JIN Jianquan, ZHAO Liang, LIANG Jiaxin, CHEN Yonggang. Review of fire extinguishing agents and fire suppression strategies for lithium-ion battery fire[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(11): 2121–2132. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.01.19.003

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.01.19.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高功率锂离子电池研究进展

Progress of high-power lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(4): 612 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.08.16.004>

碱性体系选择性回收废旧锂离子电池的研究进展

Research progress on the alkaline-system selective recycling technology in spent lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(7): 1213 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.18.003>

三元锂离子动力电池热失控及蔓延特性实验研究

Experimental study on the thermal runaway and its propagation of a lithium-ion traction battery with NCM cathode under thermal abuse

工程科学学报. 2021, 43(5): 663 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.10.27.002>

锂离子电池富锂正极材料的包覆改性研究进展

Research progress on coating modification of lithium-rich cathode materials for lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(3): 367 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.04.003>

废旧锂离子电池资源现状及回收利用

Overview of present situation and technologies for the recovery of spent lithium-ion batteries

工程科学学报. 2021, 43(2): 161 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.11.004>

MXenes在锂离子电池负极材料中的应用

Application of MXenes as anode materials for lithium-ion batteries

工程科学学报. 2023, 45(2): 253 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.10.07.002>

锂离子电池火灾灭火剂及灭火策略研究进展

黄江^{1,2,3)}, 金建泉¹⁾, 赵梁^{1,2,3)}✉, 梁家鑫¹⁾, 陈勇刚^{1,2,3)}✉

1) 中国民用航空飞行学院民航安全工程学院, 广汉 618307 2) 民机火灾科学与安全工程四川省重点实验室, 广汉 618307 3) 四川省全电通航飞行器关键技术工程研究中心, 广汉 618307

✉通信作者, 赵梁, E-mail: zlyy_scu@163.com; 陈勇刚, E-mail: chenygscms@126.com

摘 要 锂离子电池凭借诸多优异性能, 常作为电化学储能主要载体之一, 被广泛应用. 然而, 由于制造缺陷或者安全规范外使用, 易触发锂电池热失控并引发火灾和爆炸等安全事故, 锂电池火灾有效抑灭技术亟待解决. 本文通过对相关文献的探讨, 全面综述了锂电池火灾特点及热失控机理、灭火剂及灭火策略, 总结出锂电池热灾害治理与防控的两大需求: 灭火和冷却. 针对锂电池火灾所适用的灭火剂, 着重介绍了气体灭火剂、水基灭火剂和固体灭火剂中各自灭火剂的灭火效能和灭火机理, 并从多角度进行对比分析. 为提高灭火和冷却效果, 进一步分析了协同灭火、间歇式喷雾、灭火微胶囊等灭火策略. 在此基础上, 总结出抑制锂电池火灾灭火剂的使用局限性以及灭火策略的不足, 展望了未来提升锂电池火灾集成灭火和冷却效果的不同方式, 通过添加剂进行改性或者研制出高导热性、高绝缘性、清洁廉价和无毒副产物的理想型灭火剂, 设计出更加高效的新型灭火策略, 有望实现锂电池热灾害的有效治理与防控.

关键词 锂离子电池; 热灾害; 火灾抑灭; 灭火剂; 灭火策略

分类号 X913.4; TM912

Review of fire extinguishing agents and fire suppression strategies for lithium-ion battery fire

HUANG Jiang^{1,2,3)}, JIN Jianquan¹⁾, ZHAO Liang^{1,2,3)}✉, LIANG Jiaxin¹⁾, CHEN Yonggang^{1,2,3)}✉

1) College of Civil Aviation Safety Engineering, Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, China

2) Civil Aircraft Fire Science and Safety Engineering Key Laboratory of Sichuan Province, Guanghan 618307, China

3) Sichuan Key Technology Engineering Research Center for All-electric Navigable Aircraft, Guanghan 618307, China

✉Corresponding author, ZHAO Liang, E-mail: zlyy_scu@163.com; CHEN Yonggang, E-mail: chenygscms@126.com

ABSTRACT Lithium-ion batteries have been widely used as key carriers of electrochemical energy storage owing to their excellent performance. However, manufacturing defects or non-compliance with safety norms can easily trigger thermal runaway in lithium batteries, leading to safety accidents such as fires and explosions. This highlights the urgent need for advanced lithium battery fire suppression technology. This paper provides a comprehensive analysis of the fire characteristics and thermal runaway mechanisms of lithium batteries, based on a review of relevant literature. Additionally, it examines various fire extinguishing agents and strategies, highlighting the two primary requirements for managing and preventing thermal disasters associated with lithium batteries: fire suppression and cooling. For lithium battery fires, this study introduces and compares the fire extinguishing mechanisms, and the fire extinguishing and cooling efficiency of different types of extinguishing agents: gas-based, water-based, and solid agents. The comparison considers multiple perspectives, such as extinguishing and cooling capacity, insulation, toxicity, residue and cost. Notably,

收稿日期: 2024-01-19

基金项目: 四川省科技计划资助项目(2021YFSY0001); 中国民用航空飞行学院中央高校教育教学改革专项资金资助项目(E2024045); 2023 年度国家级大学生创新创业训练计划资助项目(202310624001)

$C_6F_{12}O$ exhibits excellent fire extinguishing capabilities, while water mist demonstrates superior cooling performance. To enhance fire extinguishing and cooling effects, new strategies and devices are analyzed, such as cooperative fire extinguishing, intermittent spray and fire extinguishing microcapsules. The study also summarizes the limitations of current extinguishing agents for suppressing lithium battery fires and the shortcomings of extinguishing strategies, offering several methods for improving the performance of extinguishing agents. Collaboration between early fire detection technology and fire suppression technology can achieve early warning and precise fire extinguishing effects. According to the specific characteristics of lithium battery fires, a comprehensive analysis from the perspectives of fire behavior, thermal behavior and system toxicity is essential. The development of an ideal extinguishing agent with high thermal conductivity, high insulation, clean, cost-effective and non-toxic byproducts can be achieved using additives or new formulations. By developing more efficient new extinguishing strategies, it is possible to effectively govern and prevent battery thermal disasters.

KEY WORDS lithium-ion battery; thermal hazard; fire suppression; fire extinguishing agent; fire suppression strategy

能源短缺与环境污染一直是全球社会经济发展最关注的两个问题,我国也制定出“双碳”发展战略,研究新能源已然成为发展的趋势和热潮,同时带动了储能技术的进步。锂离子电池(以下简称锂电池)作为当今主要的电化学储能载体之一,凭借高能量密度、环境友好性、循环寿命长等优势,被广泛应用于电动汽车、储能电站和全电飞机等领域^[1-3]。然而,锂电池火灾爆炸事故仍频繁发生,对人们的生命财产造成了严重威胁;同时,锂电池热灾害安全问题也引发了人们广泛关注,如何采取有效措施抑灭锂电池火灾成为亟待解决的关键问题。因此,本文针对抑灭锂电池火灾的灭火剂及灭火策略进行全面综述,旨在探索出最佳的灭火剂和高效的灭火策略,一定程度上降低灾后损失和减小事故规模,为日后锂电池热灾害的治理与防控工作发挥一定的借鉴价值。

1 锂离子电池火灾特点及热失控机理

1.1 锂离子电池火灾特点

锂电池火灾类型具有一定的复杂性。如图 1(a)所示,锂电池主要由阴极、阳极、集流体、隔膜和

电解液五个部分组成,其中隔膜材料和电极属于 A 类火灾,易燃的电解液属于 B 类火灾,热失控过程中产生的可燃气体属于 C 类火灾,而锂电池本身是带电设备属于 E 类火灾^[4-6]。由于电池组件的复杂性和使用条件的多样性,复杂的锂电池火灾类型导致传统的灭火剂可能并不适用于锂电池火灾,或者灭火效果不理想。从燃烧学角度^[7],由于锂电池自身具备了燃烧三要素,所以火灾抑制难度较大。如图 1(b)所示,锂电池不依赖于外界的助燃物,随着内部材料的分解反应会产生大量氧气和氢气等助燃气体和可燃气体,且此过程伴随着高温,达到可燃物着火点时就会发生燃烧。即使采取有效措施将明火扑灭,但电池内部放热反应仍持续发生,其本身得不到有效的冷却控制,将可能出现复燃现象^[8]。此外,如图 1(c)所示,为了满足高容量和宽电压的实际工程需求,电池以模组或者电池包的形式进行储能或供电,电池间紧密的排列方式使得热失控电池以热传导和热辐射的方式将热量传递给相邻电池,如果不能及时采取有效措施,将造成热失控多米诺骨牌效应^[9],导致热灾害进一步传播扩大;此外,当受限空间内的可燃气体

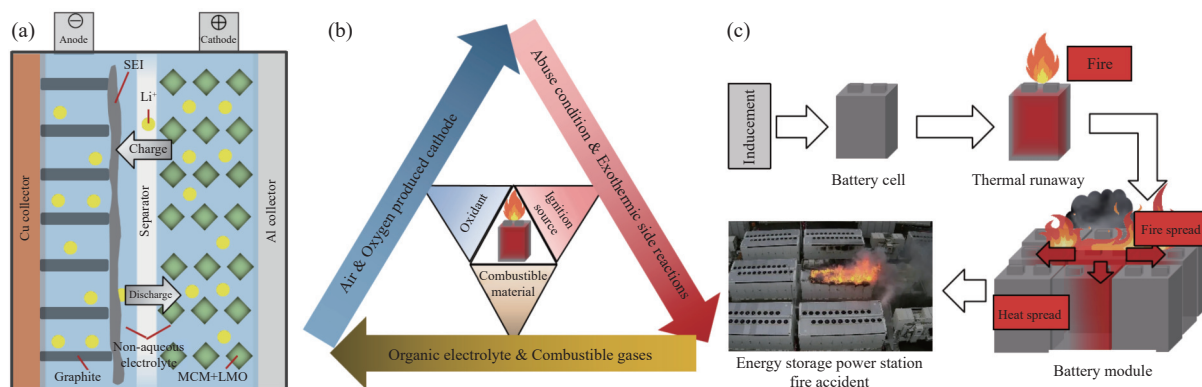


图 1 锂电池火灾特点。(a) 锂电池组成结构; (b) 锂电池燃烧三要素; (c) 锂电池热灾害

Fig.1 Lithium battery fire characteristics: (a) lithium battery composition structure; (b) three elements of lithium battery combustion; (c) lithium battery thermal disaster

浓度达到爆炸极限时,将存在爆炸风险^[10].综上所述,锂电池火灾特点表现为火灾类型复杂性、热灾害危险性大以及火灾抑制难度大.

1.2 锂离子电池热失控机理

尽管锂电池凭借其优异的性能在诸多领域中广泛应用,但在实际使用中由于制造缺陷或者操作管理不当,会触发锂电池热失控(Thermal runaway, TR),造成一系列火灾或者爆炸事故^[11],如表1所示.根据前人大量研究^[12-13],总结出诱发锂电池热失控的三种滥用方式,如图2(a)所示.首先是机械滥用^[14-15],机械滥用通常由外部事故引起,如车祸时的碰撞或安装过程不规范,导致电池形

变或隔膜破裂,电池正负极材料直接接触造成内短路,并产生大量热量.其次是过充或过放的电滥用^[16-17],充电时电压超过制造商规定的限制窗口,会造成阳极表面析锂形成锂枝晶,随着时间不断生长进而刺破隔膜,导致内短路并释放热量,使得电池温度迅速升高引发热失控.最后是高温下的热滥用^[18-19],隔膜受热卷缩并分解,造成内短路触发热失控.三者之间既相互区别,又有着内在联系,机械滥用和电滥用最终都将导致电池过热而出现热滥用情况.

锂电池热失控过程中内部放热反应剧烈且复杂,如图2(b)所示,以满荷电状态的三元(LiNi_{1/3}

表1 近年来锂电池火灾事故

Table 1 Lithium battery fire accidents in recent years

Date	Country	Accident description
2023-10	America	Idaho Power energy storage facility caught fire; multiple battery clusters burned
2023-09	France	A photovoltaic energy storage device caught fire at a chicken farm in Saint-Esprit, causing economic losses of millions of euros
2023-09	Australia	Fire at the 50 MW/100 MW·h energy storage project in Boldham, Queensland
2023-09	America	A battery storage unit caught fire at Valley Center energy storage system in California
2022-10	China	Hainan photovoltaic energy storage station caught fire, resulting in the battery compartment burned
2022-06	France	Energy storage container caught fire in Poggio-di-Nazzza, spreading smoke across the eastern plain
2022-04	America	Salt River Project energy storage system caught fire (10 MW)
2022-02	America	An accident at Moss Landing, California, melted about 10 battery racks; the second incident in six months
2022-01	Korea	SK Energy's battery storage plant caught fire
2021-07	France	A container of 13 tons of lithium batteries caught fire, and the fire took four days to put out
2021-07	Australia	Tesla's Megapack storage station caught fire, causing two storage tanks to burn down
2021-04	China	Energy storage power station caught fire and explosion in Beijing; two firefighters were killed
2019-04	America	Energy storage power station caught fire and explosion at Arizona; four people were injured

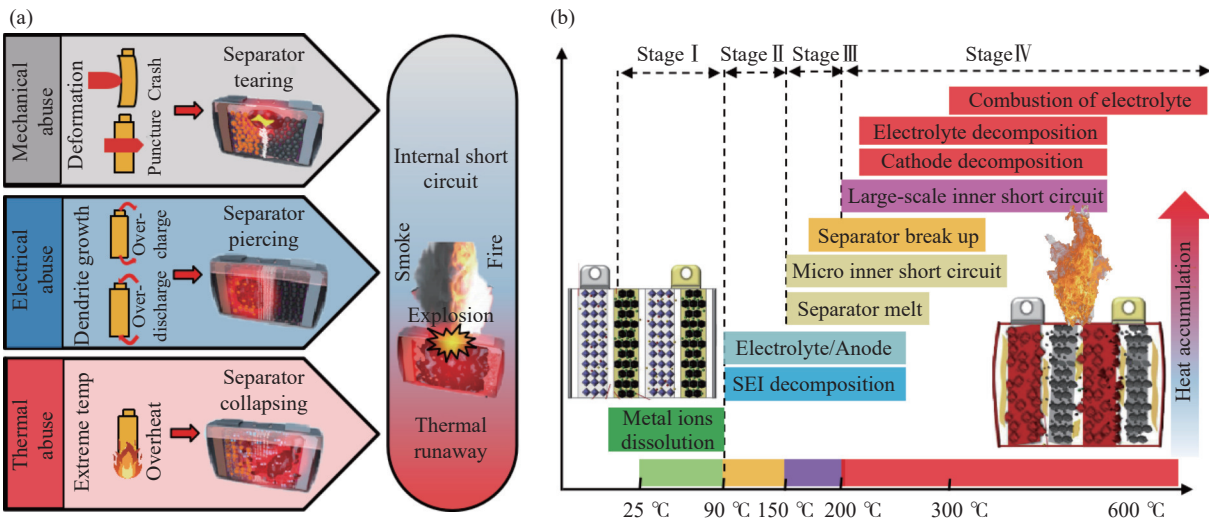


图2 锂电池热失控机理. (a) 锂电池热失控诱因; (b) 锂电池热失控过程

Fig.2 Mechanism of lithium battery thermal runaway: (a) inducement of battery thermal runaway; (b) process of battery thermal runaway

Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, NCM 111) 锂电池为例, 按照各材料的分解温度可将热失控过程划分为三个阶段^[20]: 第一阶段, 当温度达到 90 ℃ 时, 固体电解质界面 (Solid electrolyte interface, SEI) 膜开始分解, 阳极与电解液发生放热反应; 当温度达到 130 ℃ 左右进入第二阶段, 隔膜受热卷缩并分解, 伴随着微弱的内短路, 同时释放热量; 第三阶段, 当温度高于 200 ℃ 时, 由碳氢化合物组成的电解液被分解产生大量烟气并释放热量, 同时阴极材料与电解液发生反应, 最终触发热失控. 综上所述, 滥用行为会引发一系列放热反应, 导致电池温度升高, 而高温又会促进电池内部的放热反应, 伴随着额外的热量, 形成了一个热量不断积累的恶性循环. 这种恶性循环使得电池内部温度和压力升高, 从而导致电池膨胀变形、安全阀破裂、烟气排放, 最终发生火灾甚至爆炸^[21-22]. 理解锂电池热失控过程有助于采取适合的火灾抑灭技术.

2 锂离子电池火灾灭火剂

考虑到锂电池火灾的复杂性和危害性, 国内外学者开展了大量灭火剂抑灭锂电池火灾的研究工作, 以遴选或者研制出清洁高效的灭火剂. 灭火剂的作用机理分为物理和化学抑制, 其中物理抑制以隔氧窒息、冷却降温为主, 化学抑制主要是捕捉燃烧反应中的自由基, 进而中断链式反应. 目前, 用于扑灭锂电池火灾的常用灭火剂可分为气

体灭火剂、水基灭火剂、固体灭火剂.

2.1 气体灭火剂

气体灭火剂因其不导电、无腐蚀、无残留等特点, 在精密设备和电气火灾中广泛应用. 气体灭火剂主要包括二氧化碳、七氟丙烷、全氟己酮和液氮等, 其对锂电池火灾的抑灭作用见表 2.

2.1.1 二氧化碳

二氧化碳 (CO₂) 灭火剂在日常生活中较为常见, 具有价格低廉、制备容易、无残留等优点, 适用于可燃性液体火灾、可燃性气体火灾和家用电器火灾等, 主要依靠窒息和部分冷却作用进行灭火. 液态的二氧化碳从储罐喷出后会立即汽化, 一方面可以降低可燃物周围或防护空间内的氧浓度, 产生窒息作用. 另一方面, 汽化过程可以吸收热量, 起到冷却作用. Wang 等^[23] 研究了二氧化碳对 50 A·h 钛酸锂 (Li₄Ti₅O₁₂, LTO) 电池火灾的灭火效率, 结果表明二氧化碳很难扑灭电池火灾, 其原因在于当释放二氧化碳时, 喷嘴处温度降低, 导致蒸汽凝结冰而堵塞管道, 减小灭火剂流量. Liu 等^[24] 通过研究发现, 由于二氧化碳的冷却能力不足, 不能抑制电池内部的分解放热反应, 所以抑制锂电池火灾时易发生复燃现象.

2.1.2 七氟丙烷

七氟丙烷 (HFC-227ea) 作为一种哈龙替代品, 其灭火机理包括物理和化学抑制, 物理抑制以窒息和冷却为主, 与二氧化碳类似, 通过汽化吸收一

表 2 气体灭火剂抑灭锂电池火灾研究情况

Table 2 Research on fire suppression of lithium battery using an gas extinguishing agent

Agent	Institutions	Battery type	Conclusions
CO ₂	Wang et al ^[23]	50 A·h LTO battery	The CO ₂ was hard to put out lithium battery fires
	Liu et al ^[24]	38 A·h NCM battery	After CO ₂ release, the battery reignited and lasted for about 1 min
HFC-227ea	Sun et al ^[25]	117 A·h NCM battery	HFC-227ea can suppress open fire, but cannot prevent TR propagation
	Wang et al ^[26]	50 A·h LTO battery	It can extinguish LTO module battery fire, but it may reignite after extinguishing
	Meng et al ^[27]	243 A·h LFP battery	It is difficult to extinguish large capacity LFP battery fires in open space
C ₆ F ₁₂ O	Zhang et al ^[28]	50 A·h LTO battery	C ₆ F ₁₂ O had the best fire extinguishing effect among the three gas extinguishing agents
	Zhang et al ^[29]	243 A·h LFP battery	The TR propagation was successfully suppressed, demonstrating the effectiveness of C ₆ F ₁₂ O in the fire of energy storage power stations
	Xie et al ^[30]	150 A·h NCM battery	It can quickly extinguish fire, but as the concentration of the extinguishing agent decreases, the phenomenon of re-ignition occurs
	Liu et al ^[31]	243 A·h LFP battery	With the increase in dose, the inhibitory effect changed from negative inhibition to inhibitory effect, and there was a critical inhibitory dose
	Liu et al ^[32]	300 A·h LFP battery	The optimal inhibitory dose of 2.9 g·W ⁻¹ ·h ⁻¹ was determined based on fire extinguishing effect, cooling effect and systemic toxicit
Liquid nitrogen	Huang et al ^[33]	18650-type LCO battery	It can delay or even stop TR, and has no significant effect on battery performance
	Wang et al ^[34]	18650-type NCM battery	Short time to extinguish flame and reduce battery surface temperature to a safe value
	Huang et al ^[35]	18650-type LCO battery	A novel strategy with liquid nitrogen to prevent TR propagation was proposed

定的热量,并且火焰区的氧气会被稀释,达到灭火目的;特别地,在高温下七氟丙烷分解产生的CFO、CF₃、CF₂等氟化物会捕捉H和OH自由基,进而中断燃烧链式反应,实现化学抑制。然而,研究表明^[25],七氟丙烷分解会产生氟化氢(Hydrogen fluoride, HF),达到一定浓度时对人体健康和设备会构成威胁。面对锂电池火灾,由于七氟丙烷的冷却能力不足,不能减缓电池内部的放热反应,在灭火后可能出现复燃。Wang等^[26]发现七氟丙烷对于钛酸锂电池和模组电池都能迅速扑灭明火,但由于电池内部剧烈的化学反应持续进行,且可燃性气体不断排出,在抑灭后会出现复燃。同时,Meng等^[27]发现七氟丙烷在开放环境下难以扑灭243 A·h的大容量磷酸铁锂(LiFePO₄, LFP)电池火灾,建议在密闭空间内使用。因此,施加七氟丙烷灭火剂时应尽早使用,并延长冷却时间,达到更好的灭火效果。

2.1.3 全氟己酮

全氟己酮(C₆F₁₂O)是美国3M公司研发的一种新型灭火剂,由于其消耗臭氧潜能值(Ozone depletion potential, ODP)为0,全球变暖潜值(Global warming potential, GWP)为1,比七氟丙烷更环保,具有高绝缘性等特点,目前已被广泛应用于数据中心、储能电站等。全氟己酮通过物理和化学抑制共同抑灭锂电池火灾,常温下全氟己酮为液体,沸点值为49.2℃,通过喷嘴喷出后,会迅速弥散在空间内,汽化吸收热量,并且全氟己酮气体会隔绝氧气使火焰熄灭。化学抑制作用与七氟丙烷类似,全氟己酮在高温下会分解,与火焰中的H、OH自由基转化成稳定的产物,从而中断燃烧链式反应。Zhang等^[28]对比了全氟己酮、七氟丙烷、二氧化碳三种气体灭火剂对锂电池火灾的抑灭作用,发现全氟己酮灭火效果最好,且未发现复燃。Zhang等^[29]开展了储能电站火灾场景中全氟己酮抑制试验,每个电池模块包含12块243 A·h磷酸铁锂电池,他们发现全氟己酮具有良好的灭火和冷却效果,成功抑制电池模块中热失控传播,证明了全氟己酮在储能电站火灾场景中的有效性。对于危险性更高的三元锂离子电池,谢卓衡等^[30]通过试验发现全氟己酮虽然能迅速灭火,但是随着灭火浓度下降,出现了复燃现象。同时,Liu等^[31]也发现灭火剂剂量对抑灭锂电池火灾有显著影响,总结出灭火剂量与抑灭效果之间的关系,低剂量出现负抑制效果,而随着剂量的增加,负抑制效果转变为抑制作用,存在临界抑制剂量,为锂电池灭火设计工作提供了一定指导。然而,在灭火设计中还需要考

虑HF的威胁。Liu等^[32]研究表明,由于全氟己酮的应用会增加系统毒性,建立了基于灭火效果、降温效果及体系毒性的全氟己酮剂量筛选模型,确定了最佳抑制剂量为2.9 g·W⁻¹·h⁻¹。因此,考虑到全氟己酮的冷却能力有限以及会增加系统毒性,在扑灭明火后还需要其他辅助措施立即控制电池温度和减少毒性威胁。

2.1.4 液氮

氮气在低温下形成液氮,因其属于惰性气体,无污染、不导电和优良的冷却能力而广泛应用于工业和医疗领域^[36-37]。液氮在常压下沸点为-196℃,释放后会迅速汽化并吸收热量,因此,液氮主要通过冷却和窒息两种物理方式共同抑制火灾。但是液氮因其运输和储藏成本较高,在消防领域应用较少,并且与二氧化碳类似,由于液氮的汽化吸热,喷嘴周围的空气容易凝结结冰,堵塞管道。学者们对液氮抑制锂电池热失控开展了相关研究,起到了一定抑制作用。Huang等^[33]发现液氮对锂电池的冷却效果优于其他气体灭火剂,而当电池温度未达到热失控临界温度时,施加液氮可以延缓甚至阻止热失控发生,并且对电池的循环性能没有显著影响。同样,Wang等^[34]也发现液氮对密闭空间内锂电池热失控以及热失控传播有明显的抑制作用,可以快速熄灭火焰并在短时间内将电池表面温度降到安全值。为了进一步研究液氮对电池模组热失控传播的抑制作用,揭示液氮的抑制机理,Huang等^[35]提出了临界抑制温度,低于临界抑制温度时施加液氮可以防止热失控传播。这些研究都表明液氮具有优良的冷却能力,对锂电池火灾拥有良好的抑制作用,但是液氮的储存和运输问题仍然是实际应用的障碍。

2.2 水基灭火剂

水具有较高的比热容和汽化潜热值,是一种良好的冷却介质,而水基灭火剂主要以水为主,包括普通水、含添加剂的水、泡沫等,其中普通水按照液滴粒径大小可分为水喷雾和细水雾。水基灭火剂对锂电池火灾的抑制作用如表3所示,水基灭火剂可以有效延缓甚至阻断热失控传播,但是有研究表明,水与LiPF₆反应会生成HF,并且在大型储能电站中,长期喷淋可能产生水渍污染引发周围电池外短路问题,导致电池的电化学性能和热稳定性受到损伤。

2.2.1 普通水

水喷雾系统是在压力驱动下,通过喷嘴形成1000 μm以上的液滴,水喷雾的灭火机理主要以冷

表3 水基灭火剂抑灭锂电池火灾研究情况

Table 3 Research on fire suppression of lithium battery using a water-based fire extinguishing agent

Agent	Institutions	Battery type	Conclusions
Water	Zhang et al. ^[38]	21700-type NCM battery	The cooling effect increases with the amount of water, and the 20.8 g·W ⁻¹ ·h ⁻¹ of water can prevent TR propagation
	Ji et al. ^[39]	12 A·h NCM battery	The effects of water mist flow rate, initial velocity and particle size on the fire extinguishing effect were studied by numerical simulation
	Zhang et al. ^[40]	21700-type NCM battery	Water immersion will damage the electrochemical and thermal stability of the battery
	Xu et al. ^[41]	94 A·h NCM battery	Water mist can effectively extinguish the battery fire, compared to CO ₂ and HFC-227ea
	Xu et al. ^[42]	18650-type NCM battery	Water mist can reduce TR and fire risk, and can inhibit TR propagation with increasing application time
	Said et al. ^[43]	18650-type LCO battery	Water mist with a mass flow rate of 1.0 g·s ⁻¹ and 1.6 g·s ⁻¹ prevented TR propagation by 40% and 50%
	Liu et al. ^[44-46]	18650 A·h NCM battery	The water consumption of 1.95×10 ⁻⁴ kg·W ⁻¹ ·h ⁻¹ can prevent TR propagation
	Xu et al. ^[47]	18650 A·h NCM battery	Water mist can reduce the damage caused by high temperature shock to the battery
	Larsson et al. ^[48]	7 Ah LFP battery	The application of water mist will increase generation of HF
Additive water	Luo et al. ^[49]	80 A·h LFP battery	Adding 5% F-500 water mist greatly improves fire extinguishing efficiency and cooling performance
	Zhou et al. ^[50]	94 A·h NCM battery	Water mist with low conductivity compound additive can not only effectively inhibit TR, but also reduce the damage of water immersion short circuit
	Zhou et al. ^[51]	18650-type LCO battery	The synergistic effects of the physical and chemical additives (FC-4430 (0.17%), TEOA (0.2%), urea (0.32%), and KCl (2.5%)) can significantly improve the ability of water mist to suppress lithium battery fires
	Wang et al. ^[52]	18650-type LCO battery	The fire extinguishing mechanism of water mist containing compound additives was revealed
Foam	Russo et al. ^[53]	7 A·h LFP battery	The foam extinguishes the flame within 20 s and effectively reduces the battery temperature
	Cui et al. ^[54]	38 A·h NCM battery	The foam dose of 0.743 m ³ ·kW ⁻¹ ·h ⁻¹ can effectively inhibit TR

却、隔氧窒息为主。因其成本低廉、灭火效率高、适用范围广等特点主要用于建筑消防。一些机构和学者开展了水喷雾抑灭锂电池火灾试验。其中, Sun 等^[25]发现全氟己酮、七氟丙烷和水喷雾均能扑灭明火,但只有水喷雾具有最佳的冷却效果,可以将电池温度降低到 100 ℃ 左右,成功阻止了模组内的热失控传播。瑞典研究机构(RISE)^[55]探究水喷雾对电动汽车电池模块火灾的灭火效果。结果表明,在电池模块内部直接喷淋可以实现快速灭火和冷却,而当喷头在模块外部时,灭火效果较差。此外, Zhang 等^[38]发现冷却效果随用水量的增加而增加,消耗 20.8 g·W⁻¹·h⁻¹ 的水就能防止热失控传播。但是与无抑制措施相比,水喷雾的介入会导致 CO、H₂ 和 HF 浓度增加,存在气体毒性危害。Ji 等^[39]进一步通过数值模拟研究水雾流量、初速度、粒径等参数对灭火效果的影响。结果表明,液滴尺寸越大、初始喷射速度越大或喷嘴高度越高,灭火效果越差。喷头数量越多,喷雾流量越大或喷雾启动时间越早,灭火效果越好。特别地,水喷雾易受到障碍物影响,需要合理选择喷嘴位置和喷淋参数,保证水滴能够喷洒到电池表面。然而,由于水喷雾的液滴较大,长时间喷洒过程中可能造

成水浸,造成电池短路进而引发电气火灾,给电池系统产生额外损害。例如, Zhang 等^[40]发现浸水后的电池的循环寿命会降低,而 NaCl 溶液的浸泡会严重损害电池的电化学性能和热稳定性能。

然而,细水雾凭借优异的冷却性能、良好的绝缘性、环境友好性等特点,更适用于锂电池火灾。美国消防协会细水雾消防系统标准(NFPA 750)将细水雾定义为:在最小设计工作压力下,距喷嘴 1 m 处的平面上,测得液滴粒径不大于 1000 μm。与水喷雾相比,细水雾的液滴尺寸更小,比表面积更大,增强了热交换效率,提高了冷却效果。细水雾灭火机理主要包括,首先细水雾进入火场后,迅速蒸发形成水蒸汽,体积膨胀 1000 倍以上,导致氧气浓度下降,当氧气浓度低于维持燃烧所需的浓度时,火焰被窒息。同时,更小粒径的液滴意味着更快的汽化速度,有效降低火焰的温度和阻隔火焰辐射,当温度低于燃烧所需的临界温度时,火焰就会熄灭。另外,一部分液滴会覆盖在可燃物表面形成液膜,起到一定浸润和冷却作用。为了筛选出最佳抑制锂电池火灾的灭火剂, Xu 等^[41]比较了三种灭火剂抑制 96 A·h 三元锂电池火灾的效果。结果发现二氧化碳和七氟丙烷不能完全抑制明火,

而细水雾不仅可以有效扑灭电池火,且降温效果最好,证明了细水雾的优异性。Xu等^[42]同样发现细水雾的介入可以降低热失控和火灾的危险性,并且随着施加时间的增加,最终抑制热失控传播。Said等^[43]采用质量流量为 $1.0\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $1.6\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ 的细水雾,发现分别有40%和50%的概率阻止了热失控传播。为了进一步研究细水雾对18650型电池模组热失控传播的抑制作用,Liu等^[44-46]发现细水雾在临界温度之前释放可以防止热失控,并且耗水量为 $1.95\times 10^{-4}\text{ kg}\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 可以阻止热失控传播。然而,在高温和急速冷却作用下对电池性能可能造成额外损害,Xu等^[47]发现细水雾对高温下18650型锂电池的电化学性能和热稳定性有一定影响。此外,还有研究表明^[56-57],细水雾的对锂电池火灾没有明显的抑制作用,主要是因为细水雾液滴较小,加上热失控产生的热羽流作用,导致液滴无法穿透烟雾到达火焰区和电池表面。为了便于水雾液滴能够到达电池表面进行浸润,需要采取辅助灭火措施,降低烟雾浓度和热浮力。此外,Larsson等^[48]还发现细水雾的施加会增加HF的生成。因此,在灭火过程中还应考虑系统毒性增加的威胁。

2.2.2 含添加剂的水

细水雾展现出优异的灭火和冷却效能,但对于锂电池火灾,其灭火和冷却能力仍有待提高,目前部分学者通过添加剂的方式进行改性,赋予细水雾化学抑制和更好的物理抑制作用。Meng等^[27]对243 A·h磷酸铁锂电池火灾的最佳抑制介质进行探索研究,对于3% F-500灭火剂、6% Firelce灭火剂、细水雾、全氟己酮和七氟丙烷中,发现添加了3% F-500的细水雾灭火效率和冷却性能最佳,大大提高了细水雾的灭火和冷却效果。Luo等^[49]同样发现5% F500溶液可以提高细水雾的灭火效果。Zhou等^[50]采用低电导率复合添加剂的细水雾,不仅能有效抑制热失控,而且减少了电池因水浸造成短路的损伤。在Zhou等^[51]研究中得到细水雾添加剂最佳配方为质量分数0.17% FC-4430、0.2% TEOA、0.32% 尿素和2.5% KCl,通过物理和化学添加剂的协同作用可以显著提高细水雾对锂电池射流火灾的抑制能力。为了深入了解添加剂的作用,Wang等^[52]揭示了含有复合添加剂的细水雾灭火机理。其中物理添加剂通过降低液滴的表面张力和雾滴粒径,增强了雾场的吸热和冷却以及辐射热障和隔氧窒息作用。此外,化学添加剂通过分解火场中的气体,捕捉电池燃烧反应中火焰

的自由基,从而提高灭火效率。Xu等^[58]也发现含有添加剂的细水雾的降温效果与其表面张力和起泡性有关,溶液的表面张力和起泡性越小,降温效果越好,为提高细水雾对热失控电池降温效果具有指导作用。这些研究都证明了含有一定量的添加剂可以改善水雾的灭火和冷却效果,为日后研制出新型灭火剂具有一定的借鉴作用。

2.2.3 泡沫灭火剂

泡沫灭火剂可用于扑灭可燃液体火灾,灭火机理主要以隔氧窒息、辐射热阻隔和吸热冷却为主。由于泡沫具有较大的粘度和较小的密度,可以覆盖在可燃物的表面,起到隔绝氧气和浸润作用,并且泡沫中的水可以吸收一定的热量,达到冷却电池的效果。然而,锂电池火灾会产生射流火焰并且产气迅速,对锂电池进行有效包覆将成为挑战。一些研究评估了泡沫灭火剂对锂电池火灾的有效性。Russo等^[53]进行了单体电池和模组电池的热滥用试验并通过冷却效果来评估灭火剂的有效性,结果发现水和泡沫灭火剂是最有效的,因为它们能在20 s内扑灭明火并有效降低电池温度。Cui等^[54]进行了电动汽车全尺寸火灾实验,评价泡沫灭火剂的灭火效率,结果表明, $0.743\text{ m}^3\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的泡沫用量可以有效抑制锂电池热失控。李毅等^[59]发现3%水成膜泡沫灭火剂能够扑灭18650型钴酸锂电池火灾,但是由于锂电池热失控后,持续放热及释放出可燃气体,出现了复燃。因此,在消防救援工作中,应当使用更高泡沫比例的混合液,并持续喷射来提高降温效果,但泡沫具有一定的化学腐蚀性,对人体和环境有害,这些问题还有待解决。

2.3 固体灭火剂

固体灭火剂主要以干粉为主,按照成分可分为ABC粉、BC粉和D粉,具有灭火效率高、储存方便、成本低、适用范围广等特点,广泛应用于扑灭A、B、C类及电气火灾。干粉中磷酸铵与火焰接触后,高温下分解产物之间发生化学抑制反应,自由基被吸附转化,中断燃烧链式反应,并且在表面形成一层隔离层,使可燃物与氧气分离,起到物理抑制。干粉在一定条件下能够扑灭电池火灾,Meng等^[60]针对22 A·h的磷酸铁锂电池进行ABC干粉抑制试验,发现喷射距离越短、喷射时间越久,冷却效果越好。然而,由于干粉在电池表面覆盖范围有限,可能无法阻止电池内部的放热反应。Zhao等^[61]和Russo等^[53]通过试验发现ABC干粉虽然能快速扑灭锂电池火灾,但是冷却能力有限,电池伴随着高温可能诱发相邻电池热失控。为了提高干粉的

冷却能力, Li 等^[62]研制出一种新型的高冷却性能干粉灭火剂. 与传统干粉对比, 复合型干粉不仅能扑灭锂电池火灾, 还能抑制锂电池热失控传播. 干粉灭火剂的灭火机理主要依赖于化学抑制作用, 而冷却能力较差, 因此应用于锂电池火灾中可能出现复燃. 与此同时, 干粉应用后, 残留的粉末也会污染防护区域, 损伤精密仪器, 如果不及时清理, 残留的粉末吸水后可能导致电池外部短路.

2.4 典型灭火剂对比分析

当前, 学者们开展大量研究以遴选出适用于锂电池火灾的灭火剂, 分析了抑灭机理并论证了灭火有效性问题. 其中, 灭火剂的灭火和冷却能力是抑制锂电池火灾最重要的评估指标, 其次还需要考虑灭火剂的绝缘性、毒性、残留以及成本等因素. 典型灭火剂的性能评价雷达图所图 3 所示. 一是考虑到灭火能力方面, 气体灭火剂在密闭空间中表现更加优异, 固体灭火剂对锂电池火灾的灭火效果最差. 在气体灭火剂中, 全氟己酮和液氮灭火能力最好, 其次是七氟丙烷, 而二氧化碳易出现复燃现象, 所以不太适用于锂电池火灾. 二是考虑到冷却能力方面, 要求灭火剂具备良好的冷却能力, 防止复燃以及抑制热失控和热失控传播. 由于水基灭火剂能够浸润电池表面, 所以冷却能力最优, 但是受到障碍物的阻碍, 影响其灭火效率. 气体和固体灭火剂的冷却能力远不及水基灭火剂, 而且在水基灭火剂中添加适当的添加剂还可进一步提高其冷却能力. 三是考虑到环境污染方面, 传统的哈龙灭火剂由于环境污染问题, 已经被

全球禁止使用, 所以灭火剂还应考虑环境友好性. 全氟己酮比七氟丙烷更加清洁, 具有更低的 GWP, 但是两者在高温下分解都会产生毒副产物 HF, 对人体和设备安全构成威胁, 而水基灭火剂在抑制锂电池火灾过程中也会增加额外的毒副产物. 残留指标是评价灭火后潜在危害的重要指标. 干粉和泡沫灭火剂在使用后会造严重污染, 损伤正常电池, 所以需要及时清理. 水喷雾在灭火后产生水渍, 具有一定的导电性和腐蚀性, 而细水雾的残留较少, 气体灭火剂使用后一般无残留物. 此外, 因为锂电池本身带电, 特别是储能系统中都是高电压, 水的绝缘性较差, 特别是水喷雾在长时间喷淋中形成水浸, 造成电池模块短路, 引发二次灾害. 细水雾由于液滴较小, 导电性较弱, 而固体和气体灭火剂具有较好的绝缘性. 灭火剂的成本也影响着其推广和使用. 水基灭火剂有着巨大的价格优势, 但是细水雾系统的建设和维护成本需要考虑, 全氟己酮的成本较高, 而液氮的存储和运输成本非常高, 限制了其广泛应用.

综上所述, 气体灭火剂中, 全氟己酮和液氮具有更好的灭火和冷却能力, 但是全氟己酮高温下分解会产生 HF, 液氮的运输和存储高成本制约了其应用. 水基灭火剂中, 细水雾具备更优异的灭火和冷却性能, 同时具有更好的弥散特性和电绝缘性, 减少了水渍损伤, 但是对于高电压的储能电站仍存在短路风险, 并且水会促进热失控过程中毒副产物的生成, 后续可以通过加入适当的添加剂进行改善.

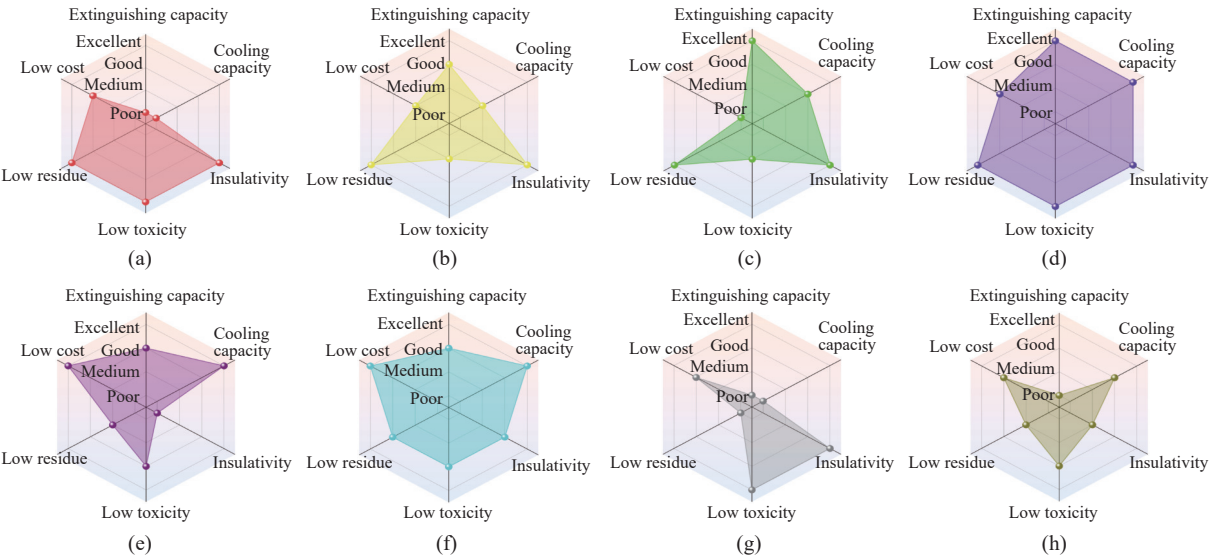


图 3 8 种典型灭火剂性能评价雷达图^[28]. (a) 二氧化碳; (b) 七氟丙烷; (c) 全氟己酮; (d) 液氮; (e) 水喷雾; (f) 细水雾; (g) 泡沫; (h) 干粉

Fig.3 Radar map for performance evaluation of eight typical fire extinguishing agents^[28]. (a) CO₂; (b) HFC-227ea; (c) C₆F₁₂O; (d) liquid nitrogen; (e) water spray; (f) water mist; (g) foam; (h) dry powder

3 锂离子电池火灾灭火策略

针对锂电池火灾的复杂性与抑灭难度大等特点, 上述对比了单一灭火剂的灭火效果及冷却性能, 灭火机理类似, 在使用相同灭火剂的情况下, 可以通过灭火装置或者灭火策略等方式进一步提高其灭火和冷却效果. 目前主要聚焦于协同灭火策略、间歇式喷雾和灭火微胶囊策略等^[63-65], 如图 4 所示.

3.1 协同灭火策略

由于灭火剂的性能各异, 单一灭火剂无法有效抑制锂电池火灾. 在实际应用中可以充分发挥各灭火剂的优势, 将灭火效果好的灭火剂与降温效果好的灭火剂相结合. 例如, 陆佳政等^[66]提出氟基快速灭火和钝化降温防复燃方法, 在电池着火初期采用全氟己酮快速扑灭明火, 之后采用间歇式喷射低压二氧化碳进行降温, 防止复燃. 明火在 5 s 内被全氟己酮扑灭, 低压二氧化碳最大冷却功率为 57.17 kW, 对应的冷却效率 51.54%. 此外, 有学者对气体灭火剂和水基灭火剂协同使用进行了探索, 如利用全氟己酮优异的灭火能力迅速熄灭锂电池火灾, 随后借助细水雾的冷却效果, 及时有效地降低电池温度和环境温度, 防止锂电池发生复燃和热失控传播. Liu^[63]对比了单一使用全氟己酮与细水雾, 以及将全氟己酮和细水雾协同使用, 发现两者联合使用的灭火和冷却效果比单一使用更好. 与单一使用全氟己酮、细水雾和无抑制措施相比, 协同作用下电池峰值温度分别下降了 75 °C, 19 °C 和 117 °C, 150 °C 以上高温持续时间分别降低 61.5%, 53.7% 和 71.7%. 此外, 还有学者将不同的气体灭火剂与细水雾相结合, Zhang 等^[67]设计了一种新型的气体灭火剂与细水雾协同的灭火方

法, 评价各个组合的灭火和冷却效果. 结果也表明协同灭火策略的抑制效果要优于单一灭火策略, 并且发现全氟己酮与细水雾协同使用后灭火效率和冷却效果最佳, 最大冷却速率为 21.7 °C·s⁻¹ 而且没有发生复燃, 为保障锂电池储能系统安全提供了一个全新的技术方案.

3.2 间歇式喷雾策略

在单一使用某一类灭火剂时, 通过改变喷雾动作提高灭火剂的利用效率以达到最佳的灭火和冷却效果. 间歇式喷雾策略通过控制周期 (Periods, P_t) 以及占空比 (Duty cycle, DC) 实现高效的冷却换热. 为了探究间歇喷雾方式能否有效抑制锂电池火灾, 有学者开展了相关实验研究. 其中, Meng 等^[68]率先将间歇喷雾冷却策略应用于全氟己酮, 得到一种新型冷却策略来抑制锂电池火灾. 结果表明, 间歇喷雾不仅可以提高冷却效果, 还可以长时间保持环境中全氟己酮的灭火浓度, 从而防止复燃发生, 最终通过拟合得到最佳占空比为 55.4%. Zhang 等^[64]研究了不同周期和占空比对锂电池热失控的冷却效果, 并分析了间歇喷雾的灭火机理. 结果表明, 冷却效果随喷雾周期的缩短而增大, 间歇喷雾时脉冲次数越多, 持续时间越短, 冷却效果越好; 间歇喷雾 ($P_t = 2$ s, DC = 0.5) 电池内部降温速率最大为 14.78 °C·s⁻¹, 水的利用效率提高了 44.77%, 且冷却效果随占空比的减小呈现先增大后减小的趋势, 确定了最优的喷雾周期和占空比. Zhang 等^[69]进一步研究间歇喷雾对 21700 型电池模组热失控传播的抑制作用. 发现间歇喷雾 ($P_t = 2$ s, DC = 0.5) 具有较好的灭火和抑制能力, 在液膜保护作用下热失控发生电池的相邻电池最高温度能够控制在 100 °C, 阻止了热失控进一步传播, 间歇喷雾 ($P_t = 20$ s, DC = 0.25) 水的利用率更高、冷

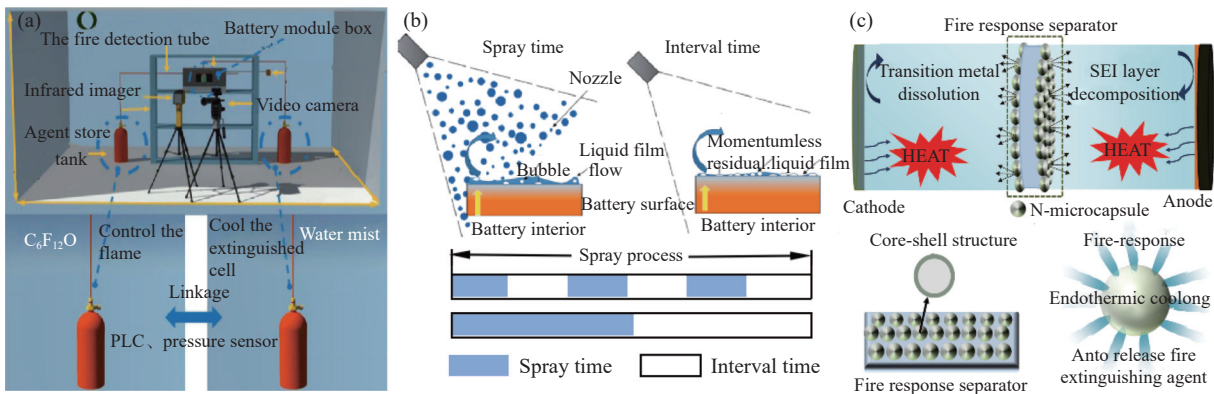


图 4 锂离子电池火灾灭火策略示意图. (a) 协同灭火策略^[63]; (b) 间歇式喷雾策略^[64]; (c) 灭火微胶囊策略^[65]

Fig.4 Schematic diagram of lithium battery fire extinguishing strategies: (a) collaborative fire extinguishing strategy^[63]; (b) intermittent spray strategy^[64]; (c) fire suppression microcapsule strategy^[65]

却效果更好. 通过这两种间歇式喷雾模式的新型灭火策略可以实现快速灭火和高效冷却, 最终阻止热失控传播.

3.3 灭火微胶囊策略

微胶囊是一种以聚合物为外壳材料, 液体或固体为核心材料的核壳结构, 灭火微胶囊技术为锂电池灭火策略提供了全新的方向. Yim 等^[70]通过集成含有灭火剂的温度响应微胶囊来实现锂电池的自熄能力. 这种微胶囊在电解质中具有良好的混溶性和合理的电化学性能, 能够在锂电池内部温度升高时自动释放灭火剂, 通过原位吸热反应快速吸收热量, 在穿刺测试中可抑制 74% 的温升, 电池最高温度仅为 37.2 °C. 杨斌斌^[71]探索了制备全氟己酮微胶囊化工艺技术, 为开发实用的全氟己酮微胶囊类产品打下了技术基础. Lou 等^[65]将全氟己酮和七氟丙烷混合并制备成微胶囊, 附着在锂电池表面形成一层“防护服”. 在热失控孕育阶段, 微胶囊外壳会自动破裂并释放出灭火剂, 在 20 s 内将电池温度降低至室温, 实现了不损坏周围电池的早期精准灭火. 灭火剂微胶囊的出现提高了大型储能系统中锂电池的安全性和防火可靠性.

4 总结与展望

锂电池凭借自身优势受到了诸多领域的关注, 但是由于制造缺陷或者各种滥用情况, 进而触发热失控, 发生火灾或爆炸事故, 锂电池热灾害问题引发了人们的重点关注, 本文全面梳理并总结了锂电池火灾特点和现有的一些锂电池火灾抑灭技术, 主要结论如下.

(1) 锂电池火灾具有火灾类型复杂、热灾害危险性大以及火灾抑制难度大等特点. 对此, 提出三点抑灭需求, 即迅速灭火且防止复燃、快速冷却降温且延缓或阻止热失控传播、有效降低系统毒性浓度. 以上三点需求成为锂电池火灾抑制技术中亟待解决的关键问题.

(2) 针对现有的锂电池火灾适用的灭火剂, 分析并概括了各自的灭火机理和灭火效能, 并从多角度进行综合评价. 目前的灭火剂存在冷却效果差、导电性差、用量大、产生有毒气体、易复燃等缺陷和不足, 未来理想型灭火剂将沿着高导热性、高绝缘性、清洁廉价和无毒副产物方向发展.

(3) 由于锂电池火灾的复杂性以及现有灭火剂的缺陷和不足, 针对不同的火灾场景和锂电池热失控阶段, 需要考虑灭火剂与新型灭火策略相

结合, 进一步提高灭火和冷却效果. 在协同灭火策略中, 将灭火良好的全氟己酮与降温优异的细水雾相结合, 同时兼顾了灭火和降温效果; 间歇式喷雾通过控制喷雾周期以及占空比提高了灭火剂的利用率和冷却换热效率; 集成灭火剂的温度响应微胶囊来实现锂电池的自熄.

目前, 锂电池火灾抑灭技术集中在单体电池侧或小规模模组实验中, 缺乏真实的工程应用场景, 亟需开展大规模储能系统的测试验证, 未来研究中应更加贴切实际工程应用. 针对锂电池火灾特点, 可从火行为、热行为以及系统毒性三个方面进行综合分析, 锂电池火灾抑灭技术未来将聚焦于灭火剂的制备与改性、灭火装置的研发与改进、灭火策略的构建与优化等方面, 同时将火灾早期探测技术与火灾抑灭技术协同作用, 实现早期预警并精准灭火效果, 共同实现锂电池热灾害的治理与防控.

参 考 文 献

- [1] Boudet H S. Public perceptions of and responses to new energy technologies. *Nat Energy*, 2019, 4(6): 446
- [2] Manthiram A. An outlook on lithium ion battery technology. *ACS Cent Sci*, 2017, 3(10): 1063
- [3] Tariq M, Maswood A I, Gajanayake C J, et al. Aircraft batteries: Current trend towards more electric aircraft. *IET Electr Syst Transp*, 2017, 7(2): 93
- [4] Wang S, Du Z M, Zhang Z L, et al. Research progress on safety of lithium-ion batteries. *Chin J Eng*, 2018, 40(8): 901
(王爽, 杜志明, 张泽林, 等. 锂离子电池安全性研究进展. 工程科学学报, 2018, 40(8): 901)
- [5] Mahmood N, Tang T Y, Hou Y L. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries: Progress, challenge and perspective. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(17): 1600374
- [6] Ouyang D X, Chen M Y, Huang Q, et al. A review on the thermal hazards of the lithium-ion battery and the corresponding countermeasures. *Appl Sci*, 2019, 9(12): 2483
- [7] Spinner N S, Field C R, Hammond M H, et al. Physical and chemical analysis of lithium-ion battery cell-to-cell failure events inside custom fire chamber. *J Power Sources*, 2015, 279: 713
- [8] Lamb J, Orendorff C J, Steele L A M, et al. Failure propagation in multi-cell lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2015, 283: 517
- [9] Wang Q S, Mao B B, Stolarov S I, et al. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies. *Prog Energy Combust Sci*, 2019, 73: 95
- [10] Yuan S, Chang C Y, Yan S S, et al. A review of fire-extinguishing agent on suppressing lithium-ion batteries fire. *J Energy Chem*, 2021, 62: 262
- [11] Ghiji M, Novozhilov V, Moinuddin K, et al. A review of lithium-ion battery fire suppression. *Energies*, 2020, 13(19): 5117

- [12] Ruiz V, Pfrang A, Kriston A, et al. A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 81: 1427
- [13] Feng X N, Ouyang M G, Liu X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. *Energy Storage Mater*, 2018, 10: 246
- [14] Huang Z H, Liu J L, Zhai H J, et al. Experimental investigation on the characteristics of thermal runaway and its propagation of large-format lithium ion batteries under overcharging and overheating conditions. *Energy*, 2021, 233: 121103
- [15] Lamb J, Orendorff C J. Evaluation of mechanical abuse techniques in lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2014, 247: 189
- [16] Ye J N, Chen H D, Wang Q S, et al. Thermal behavior and failure mechanism of lithium ion cells during overcharge under adiabatic conditions. *Appl Energy*, 2016, 182: 464
- [17] Yuan Q F, Zhao F G, Wang W D, et al. Overcharge failure investigation of lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2015, 178: 682
- [18] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. *J Power Sources*, 2003, 113(1): 81
- [19] Guo L S, Wang Z R, Wang J H, et al. Effects of the environmental temperature and heat dissipation condition on the thermal runaway of lithium ion batteries during the charge-discharge process. *J Loss Prev Process Ind*, 2017, 49: 953
- [20] Li H, Duan Q L, Zhao C P, et al. Experimental investigation on the thermal runaway and its propagation in the large format battery module with $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode. *J Hazard Mater*, 2019, 375: 241
- [21] Wang Q S, Ping P, Zhao X J, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J Power Sources*, 2012, 208: 210
- [22] Jia Z Z, Wang S P, Qin P, et al. Comparative investigation of the thermal runaway and gas venting behaviors of large-format LiFePO_4 batteries caused by overcharging and overheating. *J Energy Storage*, 2023, 61: 106791
- [23] 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 Electrochem Energy Convers Storage*, 2018, 15(4): 041001
- [24] Liu Y J, Duan Q L, Li K, et al. Experimental study on fire extinguishing of large-capacity lithium-ion batteries by various fire extinguishing agents. *Energy Storage Sci Technol*, 2018, 7(6): 1105
(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. *储能科学与技术*, 2018, 7(6): 1105)
- [25] Sun H L, Zhang L, Duan Q L, et al. Experimental study on suppressing thermal runaway propagation of lithium-ion batteries in confined space by various fire extinguishing agents. *Process Saf Environ Prot*, 2022, 167: 299
- [26] Wang Q S, Shao G Z, Duan Q L, et al. The efficiency of heptafluoropropane fire extinguishing agent on suppressing the lithium titanate battery fire. *Fire Technol*, 2016, 52(2): 387
- [27] Meng X D, Jiang L H, Duan Q L, et al. Experimental study on exploration of optimum extinguishing agent for 243 Ah lithium iron phosphate battery fires. *Process Saf Environ Prot*, 2023, 177: 138
- [28] Zhang L, Jin K Q, Sun J H, et al. A review of fire-extinguishing agents and fire suppression strategies for lithium-ion batteries fire. *Fire Technol*, 2024, 60(2): 817
- [29] Zhang L, Ye F M, Li Y Q, et al. Experimental study on the efficiency of dodecafluoro-2-methylpentan-3-one on suppressing large-scale battery module fire. *Fire Technol*, 2023, 59(3): 1247
- [30] Xie Z H, Wang Z Y, Zhang G, et al. Experimental study on fire extinguishing of large-capacity ternary lithium-ion battery by perfluorohexanone and water mist fire extinguishing device. *Energy Storage Sci Technol*, 2022, 11(2): 652
(谢卓衡, 王子阳, 张刚, 等. 全氟己酮及细水雾灭火装置对大容量三元锂离子电池的灭火实验. *储能科学与技术*, 2022, 11(2): 652)
- [31] Liu Y J, Duan Q L, Xu J J, et al. Experimental study on the efficiency of dodecafluoro-2-methylpentan-3-one on suppressing lithium-ion battery fires. *RSC Adv*, 2018, 8(73): 42223
- [32] Liu Y J, Yang K, Zhang M J, et al. The efficiency and toxicity of dodecafluoro-2-methylpentan-3-one in suppressing lithium-ion battery fire. *J Energy Chem*, 2022, 65: 532
- [33] 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 Power Sources*, 2021, 495: 229795
- [34] Wang Z R, Wang K, Wang J L, et al. Inhibition effect of liquid nitrogen on thermal runaway propagation of lithium ion batteries in confined space. *J Loss Prev Process Ind*, 2022, 79: 104853
- [35] Huang Z H, Zhang Y, Song L F, et al. Preventing effect of liquid nitrogen on the thermal runaway propagation in 18650 lithium ion battery modules. *Process Saf Environ Prot*, 2022, 168: 42
- [36] Kang J H, Zhang X Y, Wu J H, et al. Numerical simulation of liquid nitrogen fire prevention in computer data center. *Fire Sci Technol*, 2020, 39(7): 904
(康建宏, 张欣雨, 郭锦华, 等. 计算机数据中心液氮防火数值模拟. *消防科学与技术*, 2020, 39(7): 904)
- [37] Jia B Y, Zhang P, Zhang Y Y. Study on the effectiveness of liquid nitrogen fire extinguishing in the cable cabin of underground utility tunnels. *J Saf Environ*, 2022, 22(2): 725
(贾伯岩, 张鹏, 张媛媛. 地下综合管廊电缆舱液氮灭火效能研究. *安全与环境学报*, 2022, 22(2): 725)
- [38] Zhang L, Duan Q L, Liu Y J, et al. Experimental investigation of water spray on suppressing lithium-ion battery fires. *Fire Saf J*, 2021, 120: 103117
- [39] Ji C W, Liu Y Y, Qi P F, et al. Simulation investigation of water spray on suppressing lithium-ion battery fires. *Fire Technol*, 2023, 59(3): 1221
- [40] Zhang L, Zhao C P, Liu Y J, et al. Electrochemical performance and thermal stability of lithium ion batteries after immersion. *Corros Sci*, 2021, 184: 109384

- [41] 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. *Appl Therm Eng*, 2020, 171: 115076
- [42] Xu J J, Duan Q L, Zhang L, et al. Experimental study of the cooling effect of water mist on 18650 lithium-ion battery at different initial temperatures. *Process Saf Environ Prot*, 2022, 157: 156
- [43] Said A O, Garber A, Peng Y, et al. Experimental investigation of suppression of 18650 lithium ion cell array fires with water mist. *Fire Technol*, 2022, 58(1): 523
- [44] Liu T, Tao C F, Wang X S. Cooling control effect of water mist on thermal runaway propagation in lithium ion battery modules. *Appl Energy*, 2020, 267: 115087
- [45] Liu T, Hu J, Tao C F, et al. Effect of parallel connection on 18650-type lithium ion battery thermal runaway propagation and active cooling prevention with water mist. *Appl Therm Eng*, 2021, 184: 116291
- [46] Liu T, Liu Y P, Wang X S, et al. Cooling control of thermally-induced thermal runaway in 18, 650 lithium ion battery with water mist. *Energy Convers Manag*, 2019, 199: 111969
- [47] Xu J J, Zhang L, Liu Y J, et al. Electrochemical performance and thermal stability of 18650 lithium-ion battery with water mist after high-temperature impact. *Process Saf Environ Prot*, 2022, 166: 589
- [48] Larsson F, Andersson P, Blomqvist P, et al. Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests. *J Power Sources*, 2014, 271: 414
- [49] Luo W T, Zhu S B, Gong J H, et al. Research and development of fire extinguishing technology for power lithium batteries. *Procedia Eng*, 2018, 211: 531
- [50] Zhou Y X, Bai J L, Wang Z R, et al. Inhibition of thermal runaway in lithium-ion batteries by fine water mist containing a low-conductivity compound additive. *J Clean Prod*, 2022, 340: 130841
- [51] Zhou Y X, Wang Z R, Gao H P, et al. Inhibitory effect of water mist containing composite additives on thermally induced jet fire in lithium-ion batteries. *J Therm Anal Calorim*, 2022, 147(3): 2171
- [52] Wang W H, He S, He T F, et al. Suppression behavior of water mist containing compound additives on lithium-ion batteries fire. *Process Saf Environ Prot*, 2022, 161: 476
- [53] Russo P, Bari C, Mazzaro M, et al. Effective fire extinguishing systems for lithium-ion battery. *Chem Eng Trans*, 2018, 67: 727
- [54] Cui Y, Liu J H, Han X, et al. Full-scale experimental study on suppressing lithium-ion battery pack fires from electric vehicles. *Fire Saf J*, 2022, 129: 103562
- [55] Bisschop R, Willstrand O, Rosengren M. Handling lithium-ion batteries in electric vehicles: Preventing and recovering from hazardous events. *Fire Technol*, 2020, 56(6): 2671
- [56] Liu Y P, Wang X S, Liu T, et al. Preliminary study on extinguishing shielded fire with water mist. *Process Saf Environ Prot*, 2020, 141: 344
- [57] Cui Y, Liu J H. Research progress of water mist fire extinguishing technology and its application in battery fires. *Process Saf Environ Prot*, 2021, 149: 559
- [58] Xu J J, Duan Q L, Zhang L, et al. The enhanced cooling effect of water mist with additives on inhibiting lithium ion battery thermal runaway. *J Loss Prev Process Ind*, 2022, 77: 104784
- [59] Li Y, Yu D X, Zhang S Y, et al. On the fire extinguishing tests of typical lithium-ion battery. *J Saf Environ*, 2015, 15(6): 120 (李毅, 于东兴, 张少禹, 等. 典型锂离子电池火灾灭火试验研究. 安全与环境学报, 2015, 15(6): 120)
- [60] Meng X D, Yang K, Zhang M J, et al. Experimental study on combustion behavior and fire extinguishing of lithium iron phosphate battery. *J Energy Storage*, 2020, 30: 101532
- [61] Zhao J C, Xue F, Fu Y Y, et al. A comparative study on the thermal runaway inhibition of 18650 lithium-ion batteries by different fire extinguishing agents. *iScience*, 2021, 24(8): 102854
- [62] Li X T, Zhang M J, Zhou Z Y, et al. A novel dry powder extinguishant with high cooling performance for suppressing lithium ion battery fires. *Case Stud Therm Eng*, 2023, 42: 102756
- [63] Liu Y J, Duan Q L, Xu J J, et al. Experimental study on a novel safety strategy of lithium-ion battery integrating fire suppression and rapid cooling. *J Energy Storage*, 2020, 28: 101185
- [64] Zhang L, Duan Q L, Meng X D, et al. Experimental investigation on intermittent spray cooling and toxic hazards of lithium-ion battery thermal runaway. *Energy Convers Manag*, 2022, 252: 115091
- [65] Lou P, Zhang W X, Han Q G, et al. Fabrication of fire-response functional separators with microcapsule fire extinguishing agent for lithium-ion battery safety. *Nano Sel*, 2022, 3(5): 947
- [66] Lu J Z, Zhou T N, Wu C P. Study on fire extinguishing and anti-reburning technology of lithium-ion battery energy storage system. *Hunan Electr Power*, 2022, 42(6): 3 (陆佳政, 周天念, 吴传平. 锂离子电池储能灭火防复燃技术研究. 湖南电力, 2022, 42(6): 3)
- [67] 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 Energy Storage*, 2020, 32: 101801
- [68] Meng X D, Li S, Fu W D, et al. Experimental study of intermittent spray cooling on suppression for lithium iron phosphate battery fires. *eTransportation*, 2022, 11: 100142
- [69] Zhang L, Duan Q L, Xu J J, et al. Experimental investigation on suppression of thermal runaway propagation of lithium-ion battery by intermittent spray. *J Energy Storage*, 2023, 58: 106434
- [70] Yim T, Park M S, Woo S G, et al. Self-extinguishing lithium ion batteries based on internally embedded fire-extinguishing microcapsules with temperature-responsiveness. *Nano Lett*, 2015, 15(8): 5059
- [71] Yang B B. *Research on microencapsulation technology of perfluorohexanone fire extinguishing agent* [Dissertation]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2021 (杨斌斌. 全氟己酮灭火剂微胶囊化技术研究[学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2021)