(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116547043 A
(43)申请公布日 2023.08.04

(21)申请号 202180073421.5

(22)申请日 2021.10.28

(30)优先权数据
63/163412 2021.03.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.04.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2021/056952 2021.10.28

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/197333 EN 2022.09.22

(71)申请人 科慕埃弗西有限公司
地址 美国特拉华州

(72)发明人 M·L·罗宾

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 马蔚钧 林毅斌

(51)Int.Cl.
A62C 3/16(2006.01)

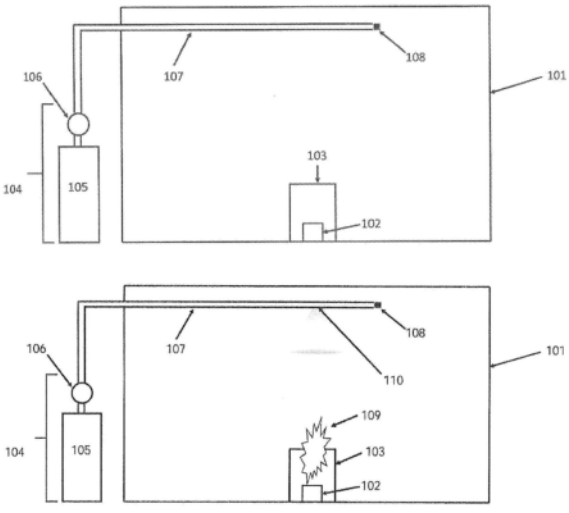
权利要求书4页 说明书14页 附图6页

(54)发明名称

锂离子电池的热保护

(57)摘要

公开了一种用于在由锂离子电池供电的设备中熄灭火焰和终止热失控的方法。本公开还提供了一种用于熄灭由展现出热失控的锂离子电池产生的火灾的系统。



CN 116547043 A

1.一种用于在由锂离子电池供电的设备中熄灭火焰和终止热失控的方法,所述方法包括:(a)提供外壳;(b)提供定位于所述外壳内的设备,其中所述设备包括锂离子电池并且由所述锂离子电池供电;(c)提供热失控终止剂的来源,其中所述来源包括容器和双通控制阀,其中所述容器包含所述热失控终止剂,所述双通控制阀附接到所述容器中的开口,并且所述热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃;(d)提供温度敏感管,所述温度敏感管包含处于适用于所述设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂,其中,所述管具有两个端部,其中(i)一个端部与所述控制阀连通,而另一端部封端,(ii)所述管定位于所述外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器,并且(iii)所述管靠近所述锂离子电池设置;以及(e)提供热刺激,所述热刺激产生火焰并且引发热失控,在所述温度敏感管破裂时在所述温度敏感管中产生开口并且使所述温度敏感管内的所述惰性气体或热失控终止剂通过所述温度敏感管中的所述热刺激产生的开口释放并且进入到所述外壳中,导致所述温度敏感管内的压力下降,所述温度敏感管致动所述控制阀以通过所述控制阀将所述热失控终止剂从储存容器输送到所述温度敏感管并且离开所述温度敏感管中的所述热刺激产生的开口并且进入到所述外壳中;其中所述热失控终止剂的输送由释放时间、热失控终止剂浓度和保持时间表征,从而熄灭所述火焰和终止热失控并且防止所述火焰熄灭后重燃。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述不可燃卤代烯烃选自以下中的一个或多个:E-HFO-1336mzz、Z-HFO-1336mzz、E-HCFO-1233zd、Z-HCFO-1233zd、HCFO-1233xf、Z-HCFO-1224yd、E-HCFO-1224yd、E-HFO-1438ezy、Z-HFO-1438ezy、HBFO-1233xfB。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(d)中,所述温度敏感管包含惰性气体。

4.根据权利要求3所述的方法,其中所述惰性气体选自氮气、氩气、氦气、二氧化碳、以及它们的混合物。

5.根据权利要求4所述的方法,其中所述惰性气体还包括所述热失控终止剂。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中在步骤(d)中,所述温度敏感管包含热失控终止剂。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述双通控制阀具有至少三个端口。

8.根据权利要求7所述的方法,其中所述双通控制阀具有提供用于从容器内容物中取出样品的选项的第三端口。

9.一种用于在由锂离子电池供电的设备中熄灭火焰和终止热失控的方法,所述方法包括:(a)提供外壳;(b)提供定位于所述外壳内的设备,其中所述设备包括锂离子电池并且由所述锂离子电池供电;(c)提供热失控终止剂的来源,其中所述来源包括容器和三通控制阀,其中所述容器包含所述热失控终止剂,所述三通控制阀附接到所述容器中的开口,并且所述热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃;(d)提供温度敏感管,所述温度敏感管包含处于适用于所述设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂,其中,所述管具有两个端部,其中(i)一个端部与所述三通控制阀连通,而另一端部封端,(ii)所述管定位于所述外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器,并且(iii)所述管靠近所述锂离子电池设置;(e)提供喷嘴连接管,所述喷嘴连接管在其一个端部上与所述三通控制阀连通并且在另一端部处终止于靠近所述锂离子电池的喷嘴中;以及(f)提供热刺激,所述热刺激产生火焰并且引发热失控,在所述温度敏感管破裂时在所述温度敏感管中产生开口

(“热刺激产生的开口”)并且使所述温度敏感管内的所述惰性气体或热失控终止剂通过所述温度敏感管中的所述热刺激产生的开口释放并且进入到所述外壳中,导致所述温度敏感管内的压力下降,所述温度敏感管致动所述三通控制阀以通过所述三通控制阀将所述热失控终止剂从所述储存容器输送到所述喷嘴连接管,导致所述热失控终止剂从所述喷嘴释放到所述外壳中;其中所述热失控终止剂的输送由释放时间、热失控终止剂浓度和保持时间表征,从而熄灭所述火焰和终止热失控并且防止所述火焰熄灭后重燃。

10.根据权利要求9所述的方法,其中所述不可燃卤代烯烃选自以下中的一个或多个:E-HFO一1336mzz、Z-HFO一1336mzz、E-HCFO一1233zd、Z-HCFO-1233zd、HCFO-1233xf、Z-HCFO-1224yd、E-HCFO一1224yd、E-HFO一1438ezy、Z-HFO一1438ezy、HBFO一1233xfB。

11.根据权利要求9或10所述的方法,其中在步骤(d)中,所述温度敏感管包含惰性气体。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述惰性气体选自氮气、氩气、氦气、二氧化碳、以及它们的混合物。

13.根据权利要求12所述的方法,其中所述惰性气体还包括所述热失控终止剂。

14.根据权利要求9至13中任一项所述的方法,其中在步骤(d)中,所述温度敏感管包含热失控终止剂。

15.根据权利要求9至14中任一项所述的方法,其中所述三通控制阀具有至少四个端口。

16.根据权利要求15所述的方法,其中所述三通控制阀具有提供用于从所述容器内容物中取出样品的选项的第四端口。

17.根据权利要求1至16中任一项所述的方法,其中所述设备选自数据记录器、电信装备、个人电子装备、电力工具、能量储存系统、数据中心、电动车辆、以及电动自行车。

18.根据权利要求17所述的方法,其中所述设备是选自手机、膝上型计算机、以及游戏系统的个人电子装备。

19.根据权利要求1至18中任一项所述的方法,其中所述锂离子电池包括:包括阳极的阳极室、包括阴极的阴极室、以及半透膜,所述半透膜将所述阳极室与所述阴极室分开,并且其中所述阳极由用固体电解质界面层保护的石墨构成,并且所述阴极由选自$LiCoO_2$、$LiFePO_4$、$LiMn_2O_4$或$LiNiMnCoO_2$的锂金属氧化物构成。

20.根据权利要求19所述的方法,其中所述阳极室和所述阴极室各自填充有液体电解质,所述液体电解质是选自碳酸亚乙酯或碳酸二乙酯的可燃有机碳酸酯,所述液体电解质包含选自$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$或$LiCF_3SO_3$的锂盐。

21.根据权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃,其量足以在输送到所述外壳时提供至少13%v/v(体积/体积)不可燃卤代烯烃的浓度。

22.根据权利要求21所述的方法,其中所述热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃,其量足以在输送到所述外壳时提供至少18%v/v不可燃卤代烯烃的浓度。

23.根据权利要求1至22中任一项所述的方法,其中所述热失控终止剂包含选自以下的一种或多种惰性气体:氮气、氩气、氦气、二氧化碳、以及它们的混合物。

24.根据权利要求1至23中任一项所述的方法,其中所述热失控终止剂包含一种或多种

卤烃气体。

25.根据权利要求24所述的方法，其中所述卤烃气体选自HFC-227ea、HFC-125、CF_3I、CHF_3、HFC-236fa、E-或Z-HFO-1234ze、HFO-1234yf、或FK-5-1-12。

26.根据权利要求1至25中任一项所述的方法，其中所述热刺激是从外部来源向所述外壳施加热的结果。

27.根据权利要求1至25中任一项所述的方法，其中所述热刺激是从内部来源向所述外壳施加热的结果。

28.根据权利要求27所述的方法，其中所述内部来源是由于因机械事件或电气事件或缺陷事件导致LIB过热造成的。

29.根据权利要求28所述的方法，其中机械事件、热事件、电气事件或缺陷事件中的两个或更多个事件耦合，导致所述热刺激。

30.根据权利要求1至29中任一项所述的方法，其中所述热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃，其量足以在输送到所述外壳时提供13％v/v至30％v/v不可燃卤代烯烃的浓度。

31.根据权利要求30所述的方法，其中所述热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃，其量足以在输送到所述外壳时提供18％v/v至28％v/v不可燃卤代烯烃的浓度。

32.根据权利要求28所述的方法，其中所述热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃，其量足以在输送到所述外壳时提供20％v/v至25％v/v不可燃卤代烯烃的浓度。

33.根据权利要求1至30中任一项所述的方法，其中所述释放时间的范围为18秒至180秒。

34.根据权利要求31所述的方法，其中所述释放时间的范围为25秒至120秒。

35.根据权利要求31所述的方法，其中所述释放时间的范围为45秒至120秒。

36.根据权利要求1至34中任一项所述的方法，其中所述保持时间的范围为10分钟至15分钟。

37.根据权利要求34所述的方法，其中所述保持时间的范围为15分钟至30分钟。

38.根据权利要求34所述的方法，其中所述保持时间的范围为30分钟至60分钟。

39.根据权利要求1至38中任一项所述的方法，其中释放时间为至少18秒，并且所述热失控终止剂包含至少13％v/v的卤代烯烃，从而在单电芯或多电芯配置中提供火焰熄灭，终止热失控，并且进行冷却足以防止重燃。

40.一种消防系统，所述消防系统包括：(a)外壳；(b)定位于所述外壳内的设备，其中所述设备包括锂离子电池并且由所述锂离子电池供电；(c)热失控终止剂的来源，其中所述来源包括容器和双通控制阀，其中所述容器包含所述热失控终止剂，所述双通控制阀附接到所述容器中的开口，并且所述热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃；和(d)温度敏感管，所述温度敏感管包含处于适用于所述设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂，其中，所述管具有两个端部，其中(i)一个端部与所述双通控制阀连通，而另一端部封端，(ii)所述管定位于所述外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器，并且(iii)所述管靠近所述锂离子电池设置，并且所述管在感测到阈值温度时能够爆裂。

41.根据权利要求40所述的消防系统，其中所述不可燃卤代烯烃选自以下中的一个或多个：E-HFO-1336mzz、Z-HFO-1336mzz、E-HCFO-1233zd、Z-HCFO-1233zd、HCFO-1233xf、Z-HCFO-1224yd、E-HCFO-1224yd、E-HFO-1438ezy、Z-HFO-1438ezy、HBFO-1233xfB。

42.根据权利要求41所述的消防系统,其中部件(c)的所述温度敏感管包含惰性气体。

43.根据权利要求42所述的消防系统,其中所述惰性气体选自氮气、氩气、氦气、二氧化碳、以及它们的混合物。

44.根据权利要求42所述的消防系统,其中所述惰性气体还包括所述热失控终止剂。

45.根据权利要求41所述的消防系统,其中部件(c)的所述温度敏感管包含热失控终止剂。

46.一种消防系统,所述消防系统包括:(a)外壳;(b)定位于所述外壳内的设备,其中所述设备包括锂离子电池并且由所述锂离子电池供电;(c)热失控终止剂的来源,其中所述来源包括容器和三通控制阀,其中所述容器包含所述热失控终止剂,所述三通控制阀附接到所述容器中的开口,并且所述热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃;和(d)温度敏感管,所述温度敏感管包含处于适用于所述设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂,其中,所述温度敏感管具有两个端部,其中(i)一个端部与所述三通控制阀连通,而另一端部封端,(ii)所述温度敏感管定位于所述外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器,并且(iii)所述温度敏感管靠近所述锂离子电池设置,并且所述温度敏感管在感测到阈值温度时能够爆裂;和(e)喷嘴连接管,所述喷嘴连接管在其一个端部上与所述三通控制阀连通并且在另一端部处终止于靠近所述锂离子电池的喷嘴中。

47.根据权利要求46所述的消防系统,其中所述不可燃卤代烯烃选自以下中的一个或多个:E-HFO-1336mzz、Z-HFO-1336mzz、E-HCFO-1233zd、Z-HCFO-1233zd、HCFO-1233xf、Z-HCFO-1224yd、E-HCFO-1224yd、E-HFO-1438ezy、Z-HFO-1438ezy、HBFO-1233xfB。

48.根据权利要求46所述的消防系统,其中部件(c)的所述温度敏感管包含惰性气体。

49.根据权利要求48所述的消防系统,其中所述惰性气体选自氮气、氩气、氦气、二氧化碳、以及它们的混合物。

50.根据权利要求48所述的消防系统,其中所述惰性气体还包括所述热失控终止剂。

51.根据权利要求46所述的消防系统,其中部件(c)的所述温度敏感管包含热失控终止剂。

52.根据权利要求40至51中任一项所述的消防系统,其中所述设备选自数据记录器、电信装备、个人电子装备、电力工具、能量储存系统、数据中心、电动车辆、以及电动自行车。

53.根据权利要求52所述的消防系统,其中所述设备是选自手机、膝上型计算机、以及游戏系统的个人电子装备。

锂离子电池的热保护

技术领域

[0001] 本公开涉及保护锂离子电池免受热事件,包括熄灭火焰和终止热失控。

背景技术

[0002] 专业火灾抑制行业普遍认为,诸如1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(CF_3CHFCF_3,也被ASHRAE称为HFC-227ea并且作为FM-200™灭火剂销售)和十二氟-2-甲基-3-戊酮(1,1,1,2,2,4,5,5,5-九氟-4-(三氟甲基)-3-戊酮,$CF_3CF_2C(=O)CF(CF_3)_2$,也被ASHRAE称为FK-5-1-12并且作为Novec™ 1230消防液体出售)的气态清洁灭火剂在目前可用的方法和系统中不能终止与锂离子电池(LIB)火灾相关联的热失控(尤其是级联热失控),并且仅限于熄灭与LIB相关联的液体电解质火灾。例如,英迈公司(Ingram)在“锂离子电池:潜在的火灾危险(Lithium-Ion Batteries:A Potential Fire Hazard)”(数据中心杂志(Data Center Journal),2013)中公开了“气态试剂将熄灭由于燃烧泄漏的电解质而产生的火焰,但是对于减轻或防止锂离子电芯内发生的热失控没有或几乎没有效果(Gaseous agents will extinguish flames due to burning leaked electrolyte but have little or no effect on mitigating or preventing a thermal runaway occurring within Li-ion cells)”。最近,英迈公司在由火灾抑制系统协会(Fire Suppression System Association)的2019年年会提出的“用于锂离子电池火灾的火灾抑制(Fire Suppression for Lithium Ion Battery Fires)”中公开了“热失控……无法被任何抑制系统控制(thermal runaway…cannot be controlled by any suppression system)”。

[0003] U.S.2010/0078182公开了一种用于产生和储存电能或机械能的诸如燃料电芯、普通电池或可充电电池的设备,以及用于避免火灾的方法。在封装内设置用于产生或储存电能或机械能的设备的至少一个元件。储存阻燃物质的容器与封装接触。如果存在多个电芯,则系统不会将电芯彼此隔离以防止对其他电芯造成损害。此外,此系统没有用于在存在明火的情况下激活的方法。US 2010/0078182叙述了火焰熄灭,但未能解决热失控的终止。

[0004] CN 206167681公开了一种用于保护汽车中的锂离子电池免受火灾的设备,该设备涉及使用定位于封装电池的电池盒内的火灾检测/输送管。灭火剂可以是七氟丙烷。压力信号传感器安装在电池盒内的灭火剂传送和火灾检测管上。CN 206167681叙述了火灾熄灭,但未能解决热失控的终止。

[0005] US 7823650公开了一种用于响应于检测到诸如火灾的危险而输送灭火剂的危险控制系统。该系统可以使用被配置为响应于暴露于热而泄漏的压力管。该系统的元件包括:(1)控制单元、(2)灭火剂;(3)危险检测系统、(4)危险区、以及(5)向危险区输送灭火剂的输送系统。危险检测系统响应于检测到诸如压力管中的压力变化的危险而生成信号。US 7823650叙述了一种火灾控制系统,但是未能解决如何灭火或者如何终止热失控。

[0006] 仍然需要解决与锂离子电池相关联的热保护需求,包括终止热失控、熄灭火焰、以及防止熄灭的火灾重燃。本公开满足了这些需求。

发明内容

[0007] 本公开提供了一种用于在由锂离子电池供电的设备中熄灭火焰和终止热失控的方法。该方法包括:(a)提供外壳;(b)提供定位于该外壳内的设备,其中该设备包括锂离子电池并且由该锂离子电池供电;(c)提供热失控终止剂的来源,其中该来源包括容器和双通控制阀,其中该容器包含该热失控终止剂,该双通控制阀附接到该容器中的开口,并且该热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃;(d)提供温度敏感管,该温度敏感管包含处于适用于该设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂,其中,该管具有两个端部,其中(i)一个端部与该双通控制阀连通,而另一端部封端,(ii)该管定位于该外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器,并且(iii)该管靠近该锂离子电池设置;以及(e)提供热刺激,该热刺激产生火焰并且引发热失控,在该温度敏感管破裂时在该温度敏感管中产生开口(“热刺激产生的开口”)并且使该温度敏感管内的该惰性气体或热失控终止剂通过该温度敏感管中的该热刺激产生的开口释放并且进入到该外壳中,导致该温度敏感管内的压力下降,该压力下降致动该双通控制阀以通过该双通控制阀将该热失控终止剂从储存容器输送到该温度敏感管并且离开该温度敏感管中的该热刺激产生的开口并且进入到该外壳中;其中该热失控终止剂的该输送由释放时间、热失控终止剂浓度和保持时间表征,从而熄灭该火焰和终止热失控并且防止该火焰熄灭后重燃。

[0008] 还提供了一种用于在由锂离子电池供电的设备中熄灭火焰和终止热失控的方法,该方法包括:(a)提供外壳;(b)提供定位于该外壳内的设备,其中该设备包括锂离子电池并且由该锂离子电池供电;(c)提供热失控终止剂的来源,其中该来源包括容器和三通控制阀,其中该容器包含该热失控终止剂,该三通控制阀附接到该容器中的开口,并且该热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃;(d)提供温度敏感管,该温度敏感管包含处于适用于该设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂,其中,该管具有两个端部,其中(i)一个端部与该三通控制阀连通,而另一端部封端,(ii)该管定位于该外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器,并且(iii)该管靠近该锂离子电池设置;(e)提供喷嘴连接管,该喷嘴连接管在其一个端部上与该三通控制阀连通并且在另一端部处终止于靠近该锂离子电池的喷嘴中;以及(f)提供热刺激,该热刺激产生火焰并且引发热失控,在该温度敏感管破裂时在该温度敏感管中产生开口(“热刺激产生的开口”)并且使该温度敏感管内的该惰性气体或热失控终止剂通过该温度敏感管中的该热刺激产生的开口释放并且进入到该外壳中,导致该温度敏感管内的压力下降,该压力下降致动该三通控制阀以通过该三通控制阀将该热失控终止剂从储存容器输送到该喷嘴连接管,导致该热失控终止剂从该喷嘴释放到该外壳中;其中该热失控终止剂的该输送由释放时间、热失控终止剂浓度和保持时间表征,从而熄灭该火焰和终止热失控并且防止该火焰熄灭后重燃。

[0009] 外壳内的热失控终止剂的浓度、释放时间、以及保持时间相比于现有系统提供了以下优点:(1)一旦产生火焰,熄灭火焰;(2)终止发生在单电芯锂离子电池中或在多电芯锂离子电池中或锂离子电池库中的热失控、以及(3)在火焰被熄灭之后防止发生重燃。

[0010] 还提供了一种消防系统,该消防系统包括:(a)外壳;(b)定位于该外壳内的设备,其中该设备包括锂离子电池并且由该锂离子电池供电;(c)热失控终止剂的来源,其中该来源包括容器和双通控制阀,其中该容器包含该热失控终止剂,该双通控制阀附接到该容器中的开口,并且该热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃中的一种或多种;和(d)温度敏感管,

该温度敏感管包含处于适用于该设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂,其中,该管具有两个端部,其中(i)一个端部与该双通控制阀连通,而另一端部封端,(ii)该管定位于该外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器,并且(iii)该管靠近该锂离子电池设置,并且该管在感测到阈值温度时能够爆裂。

[0011] 还提供了一种消防系统,该消防系统包括:(a)外壳;(b)定位于该外壳内的设备,其中该设备包括锂离子电池并且由该锂离子电池供电;(c)热失控终止剂的来源,其中该来源包括容器和三通阀,其中该容器包含该热失控终止剂,该三通控制阀附接到该容器中的开口,并且该热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃中的一种或多种;和(d)温度敏感管,该温度敏感管包含处于适用于该设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂,其中,该温度敏感管具有两个端部,其中(i)一个端部与该三通控制阀连通,而另一端部封端,(ii)该温度敏感管定位于该外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器,并且(iii)该温度敏感管靠近该锂离子电池设置,并且该温度敏感管在感测到阈值温度时能够爆裂;和(e)喷嘴连接管,该喷嘴连接管在其一个端部上与该三通控制阀连通并且在另一端部处终止于靠近该锂离子电池的喷嘴中。

[0012] 基于本公开,其他特征对于本领域技术人员来说将是显而易见的。

[0013] 根据本公开,解决了灭火剂无法终止热失控,并且热失控无法通过任何抑制系统来终止的锂离子电池的问题。通过选择特定的热失控终止剂并且在由锂离子电池供电的设备内以特定的浓度和保持时间施用该试剂持续特定的释放时间,不仅熄灭设备内的火焰(初始熄灭),而且还终止热失控并且防止火焰在初始熄灭后重燃。

附图说明

[0014] 图1a和图1b是本公开的LIB保护系统的一个实施方案的图示。

[0015] 图2是本公开的LIB保护系统的第二实施方案的图示。

[0016] 图3是本公开的LIB保护系统的第三实施方案的图示。

[0017] 图4是本公开的LIB保护系统的第四实施方案的图示。

[0018] 图5是典型锂离子电池(LIB)的图示。

具体实施方式

[0019] 用于熄灭火焰和终止热失控的方法

[0020] 实施方案1

[0021] 在本公开的某些实施方案中,提供了一种用于在设备中熄灭火焰和终止热失控的方法,该方法包括:(a)提供外壳;(b)提供定位于该外壳内的设备,其中该设备包括锂离子电池并且由该锂离子电池供电;(c)提供热失控终止剂的来源,其中该来源包括容器和双通控制阀,其中该容器包含该热失控终止剂,该双通控制阀附接到该容器中的开口,并且该热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃中的一种或多种;(d)提供温度敏感管,该温度敏感管包含处于适用于该设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂,其中,该管具有两个端部,其中(i)一个端部与该双通控制阀连通,而另一端部封端,(ii)该管定位于该外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器,并且(iii)该管靠近该锂离子电池设置;以及(e)提供热刺激,该热刺激产生火焰并且引发热失控,在该温度敏感管破裂时

在该管中产生开口(“热刺激产生的开口”)并且使该温度敏感管内的该惰性气体或热失控终止剂通过该温度敏感管中的该热刺激产生的开口释放并且进入到该外壳中,导致该温度敏感管内的压力下降,该压力下降致动该双通控制阀以通过该双通控制阀将该热失控终止剂从储存容器输送到该温度敏感管并且离开该温度敏感管中的该热刺激产生的开口并且进入到该外壳中;其中该热失控终止剂的该输送由释放时间、热失控终止剂浓度和保持时间表征,从而熄灭该火焰和终止热失控并且防止该火焰熄灭后重燃。

[0022] 双通控制阀与温度敏感管进行传感器连通。在本实施方案中,温度敏感管通过双通控制阀与来源流体连通,使得当双通控制阀被致动时,热失控终止剂被输送到温度敏感管。在本实施方案中,温度敏感管用于既检测热刺激又将热失控终止剂输送到外壳中。

[0023] 在实施方案1下的一个方法中,在步骤(d)中,温度敏感管包含惰性气体。在实施方案1下的替代性方法中,在步骤(d)中,温度敏感管包含热失控终止剂。

[0024] 实施方案2

[0025] 还提供了一种用于在由锂离子电池供电的设备中熄灭火焰和终止热失控的方法,该方法包括:(a)提供外壳;(b)提供定位于该外壳内的设备,其中该设备包括锂离子电池并且由该锂离子电池供电;(c)提供热失控终止剂的来源,其中该来源包括容器和三通控制阀,其中该容器包含该热失控终止剂,该三通控制阀附接到该容器中的开口,并且该热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃;(d)提供温度敏感管,该温度敏感管包含处于适用于该设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂,其中,该温度敏感管具有两个端部,其中(i)一个端部与该三通控制阀连通,而另一端部封端,(ii)该温度敏感管定位于该外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器,并且(iii)该温度敏感管靠近该锂离子电池设置;(e)提供喷嘴连接管,该喷嘴连接管在其一个端部上与该三通控制阀连通并且在另一端部处终止于靠近该锂离子电池的喷嘴中;以及(f)提供热刺激,该热刺激产生火焰并且引发热失控,在该温度敏感管破裂时在该温度敏感管中产生开口(热刺激产生的开口)并且使该温度敏感管内的该惰性气体或热失控终止剂通过该温度敏感管中的该热刺激产生的开口释放并且进入到该外壳中,导致该温度敏感管内的压力下降,该压力下降致动该三通控制阀以通过该三通控制阀将该热失控终止剂从储存容器输送到该喷嘴连接管,导致该热失控终止剂从该喷嘴释放到该外壳中;其中该热失控终止剂的该输送由释放时间、热失控终止剂浓度和保持时间表征,从而熄灭该火焰和终止热失控并且防止该火焰熄灭后重燃。

[0026] 三通控制阀与温度敏感管进行传感器连通。在本实施方案中,温度敏感管与来源流体连通,使得当三通控制阀被致动时,热失控终止剂通过在靠近锂离子电池的喷嘴中终止的喷嘴连接管输送,从而通过该喷嘴将热失控终止剂释放到外壳中。在本实施方案中,温度敏感管用于检测热刺激,而喷嘴连接管用于将热失控终止剂输送到外壳中。

[0027] 在实施方案2下的一个方法中,在步骤(d)中,温度敏感管包含惰性气体。在实施方案2下的替代性方法中,在步骤(d)中,温度敏感管包含热失控终止剂。

[0028] 用于锂离子电池的消防系统

[0029] 实施方案3

[0030] 在本公开的某些实施方案中,提供了一种消防系统,该消防系统包括:(a)外壳;(b)定位于该外壳内的设备,其中该设备包括锂离子电池并且由该锂离子电池供电;(c)热

失控终止剂的来源,其中该来源包括容器和双通控制阀,其中该容器包含该热失控终止剂,该双通控制阀附接到该容器中的开口,并且该热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃;(c)温度敏感管,该温度敏感管包含处于适用于该设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂,其中,该管具有两个端部,其中(i)一个端部与该双通控制阀连通,而另一端部封端,(ii)该管定位于该外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器,并且(iii)该温度敏感管靠近该锂离子电池设置,并且该温度敏感管在感测到阈值温度时能够爆裂。

[0031] 在本实施方案中,双通控制阀与温度敏感管进行传感器连通。进一步地,在本实施方案中,温度敏感管与来源流体连通,使得当双通控制阀被致动时,热失控终止剂被输送到温度敏感管。在本实施方案中,温度敏感管用于既检测热刺激又将热失控终止剂输送到外壳中。

[0032] 在实施方案3下的一个消防系统中,部件(c)的该温度敏感管包含惰性气体。在实施方案3下的替代性消防系统中,部件(c)的该温度敏感管包含热失控终止剂。

[0033] 实施方案4

[0034] 还提供了一种消防系统,该消防系统包括:(a)外壳;(b)定位于该外壳内的设备,其中该设备包括锂离子电池并且由该锂离子电池供电;(c)热失控终止剂的来源,其中该来源包括容器和三通控制阀,其中该容器包含该热失控终止剂,该三通控制阀附接到该容器中的开口,并且该热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃;(d)温度敏感管,该温度敏感管包含处于适用于该设备的正常操作条件的预定压力和温度的惰性气体或热失控终止剂,其中,该管具有两个端部,其中(i)一个端部与该三通控制阀连通,而另一端部封端,(ii)该管定位于该外壳内并且包括用于检测阈值温度的温度传感器,并且(iii)该温度敏感管靠近该锂离子电池设置,并且该温度敏感管在感测到阈值温度时能够爆裂;和(e)喷嘴连接管,该喷嘴连接管在其一个端部上与该三通控制阀连通并且在另一端部处终止于靠近该锂离子电池的喷嘴中。

[0035] 在本实施方案中,三通控制阀与温度敏感管进行传感器连通。进一步地,在本实施方案中,三通控制阀与喷嘴连接管流体连通,使得当三通控制阀被致动时,热失控终止剂被输送到喷嘴连接管。在本实施方案中,温度敏感管执行三通控制阀的温度传感器和致动器或致动(激活)设备的功能,但不充当用于热失控终止剂进入到外壳中的输送管。在本实施方案中,喷嘴连接管执行输送管的功能。

[0036] 在实施方案4下的一个消防系统中,部件(c)的该温度敏感管包含惰性气体。在实施方案4下的替代性消防系统中,部件(c)的该温度敏感管包含热失控终止剂。

[0037] 下文提供了本文中使用的具有特殊含义的术语。

[0038] “不可燃卤代烯烃(nonflammable haloolefin)”或“不可燃卤代烯烃的混合物(mixture of nonflammable haloolefins)”的意思是根据ASTME681-09(2015)化学品(蒸汽和气体)易燃性浓度限值的标准测试方法,卤代烯烃或卤代烯烃的混合物是不可燃的。尽管E681没有指定在特定温度下进行测试,并且本领域技术人员应当理解,易燃性限值取决于测试温度和压力,对于在本公开范围内不可燃的卤代烯烃,测试是在100℃的温度和大气压下进行的。

[0039] “传感器连通(sensor communication)”在本文中意指控制阀能够接收由温度敏

感管生成的信号，这导致致动控制阀打开容器以从容器中释放热失控终止剂。根据实施方案，控制阀是双通控制阀或三通控制阀。该信号可以是例如气动的或电子的。

[0040] 在实施方案1和实施方案3中，双通控制阀与温度敏感管进行传感器连通。在实施方案2和实施方案4中，三通控制阀与温度敏感管进行传感器连通。

[0041] 如本文所使用的，双通控制阀是具有至少两个端口的控制阀。因此，本领域技术人员应当理解，双通控制阀可以具有多于两个端口。在实施方案1和实施方案3中，双通控制阀意指包括具有至少三个端口的控制阀。例如，可以采用具有第三端口的双通控制阀，其中第三端口提供了用于取出容器内容物的样品的选项。

[0042] 类似地，三通控制阀是具有至少三个端口的控制阀。因此，本领域技术人员应当理解，三通控制阀可以具有多于三个端口。在实施方案2和实施方案4中，三通控制阀意指包括具有至少四个端口的控制阀。例如，可以采用具有第四端口的三通控制阀，其中第四端口提供了用于取出容器内容物的样品的选项。

[0043] “流体连通(fluid communication)”意指流体能够通过控制阀从容器不中断地流到温度敏感管或喷嘴连接管。

[0044] 在实施方案1和实施方案3中，双通控制阀与容器和温度敏感管流体连通。在实施方案2和实施方案4中，三通控制阀与容器和喷嘴连接管流体连通。

[0045] 更具体地，在实施方案1中，在步骤(e)中的温度敏感管的破裂会导致热失控终止剂通过双通控制阀从容器流到温度敏感管并且进入到外壳中。更具体地，在实施方案2中，在步骤(f)中的温度敏感管的破裂会导致热失控终止剂通过三通控制阀从容器流到喷嘴连接管，然后通过靠近锂离子电池的喷嘴进入到外壳中。

[0046] 无论来源定位于外壳内还是外壳外，都会发生传感器连通和流体连通。

[0047] 设备

[0048] 如实施方案1、实施方案2、实施方案3或实施方案4中任一项所阐述/提供的、由锂离子电池供电的设备是由一个或多个锂离子电池供电的任何设备。适用于本文所公开的方法和系统的锂离子电池供电设备的示例包括数据记录器、电信装备、个人电子装备、电力工具、能量储存系统、数据中心、电动车辆、以及电动自行车。个人电子装备包括手机、膝上型计算机、以及游戏系统。

[0049] 电池

[0050] 如本文所使用的“电池(battery)”意指包括至少一个电芯的容器，其中化学能被转化为电能并且被用作电力的来源。“电芯(cell)”包括用于产生电压和电流的、由电解质分开的单一阳极和阴极。在“电池组(battery bank)”或“电池包(battery pack)”中，当存在三个或更多个电池时，两个或更多个电池可以并联、串联或以两者的组合布置。

[0051] 锂离子电池

[0052] 如实施方案1、实施方案2、实施方案3或实施方案4中任一项所阐述/提供的、如本文所使用的“锂离子电池(Lithium ion battery)”或“LIB”意指使用锂离子化学性质并且包括具有锂盐电解质的电解池的电池。锂离子电池可以是单电芯电池或包括两个或更多个锂离子电池的多电芯电池或电池组。

[0053] LIB包括：包括阳极的阳极室、包括阴极的阴极室、以及半透膜，该半透膜将阳极室与阴极室分开。阳极由用固体电解质界面(SEI)层保护的石墨构成。阴极由诸如$LiCoO_2$、

$LiFePO_4$、$LiMn_2O_4$或$LiNiMnCoO_2$的锂金属氧化物构成。阳极室和阴极室各自填充有液体电解质。液体电解质通常是诸如碳酸亚乙酯或碳酸二乙酯的可燃有机碳酸酯。液体电解质包含诸如$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$或$LiCF_3SO_3$的锂盐。

[0054] 外壳

[0055] 锂离子电池供电的设备定位于外壳内。外壳由具有足够的耐温性和耐压性的材料构成，以将由电池产生的火焰包含在外壳内。外壳产生位于LIB供电的设备与外壳周围的区域之间的物理屏障。

[0056] 热失控终止剂的来源

[0057] 提供了热失控终止剂的来源。来源包括在正常操作期间储存热失控终止剂的储存容器。来源还包括安装在容器上的控制阀。根据实施方案，控制阀可以是双通控制阀或三通控制阀。

[0058] 在本文所公开的任何实施方案中，来源可以定位于外壳内。

[0059] 可替代地，在本文所公开的任何实施方案中，来源可以定位于外壳外。在这样的实施方案中，外壳具有用于在温度敏感管与控制阀之间提供传感器通信的开口。当本实施方案是实施方案1或实施方案3时，外壳还具有用于在双通控制阀与温度敏感管之间提供流体连通的开口，以用于将热失控终止剂输送到外壳中。当本实施方案是实施方案2或实施方案4时，外壳还具有用于在三通控制阀与喷嘴连接管之间提供流体连通的开口。外壳中用于传感器连通和流体连通的开口被密封，以在热刺激的情况下保持外壳的完整性。

[0060] 控制阀

[0061] 在包括实施方案1和实施方案3的某些实施方案中，在温度敏感管由于LIB火灾引起的火灾造成过热而破裂时，双通控制阀允许热失控终止剂通过温度敏感管从容器释放到外壳中。

[0062] 双通控制阀与温度敏感管进行传感器连通。双通控制阀可以是能够接收来自温度敏感管的信号并且由该信号致动的任何类型的阀。该信号是在因热刺激导致破裂时在温度敏感管内生成的。在致动时，双通控制阀打开从容器通过阀到达温度敏感管的流体连通，以将热失控终止剂输送到靠近锂离子电池。

[0063] 在这样的实施方案中，热失控终止剂通过在温度敏感管中形成的热刺激产生的开口被输送到外壳中。在这样的实施方案中，双通控制阀与温度敏感管既传感器连通又流体连通。

[0064] 在包括实施方案2和实施方案4的某些实施方案中，在温度敏感管由于LIB火灾引起的火灾造成过热而破裂时，三通控制阀允许热失控终止剂通过阀从容器释放到喷嘴连接管并进入到外壳中。

[0065] 三通控制阀与温度敏感管进行传感器连通。三通控制阀可以是能够接收来自温度敏感管的信号并且由该信号致动的任何类型的阀。该信号是在因热刺激导致破裂时在温度敏感管内生成的。在致动时，三通控制阀打开从容器通过阀到达喷嘴连接管的流体连通，以通过靠近锂离子电池的喷嘴输送热失控终止剂。

[0066] 在这样的实施方案中，热失控终止剂通过喷嘴连接管被输送到外壳中。在这样的实施方案中，三通控制阀与温度敏感管进行传感器连通并且与喷嘴连接管流体连通。

[0067] 惰性气体

[0068] 如本文所使用的惰性气体包括选自以下的气体:氮气、氩气、氦气、二氧化碳、以及它们的混合物。任选地,惰性气体还包括热失控终止剂。

[0069] 热失控终止剂

[0070] 热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃或由其组成或基本上由其组成。不可燃卤代烯烃可以由以下中的一个或多个组成或基本上由其组成或可以选自以下中的一个或多个:E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(E-HFO-1336mzz,E-$CF_3CH=CHCF_3$)、Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(Z-HFO-1336mzz,Z-$CF_3CH=CHCF_3$)、E-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(E-HCFO-1233zd,E-$CF_3CH=CHCl$)、Z-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(Z-HCFO-1233zd,Z-$CF_3CH=CHCl$)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf,$CF_3CCl=CH_2$)、Z-1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(Z-HCFO-1224yd,Z-$CF_3CF=CHCl$)、E-1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(E-HCFO-1224yd,E-$CF_3CF=CHCl$)、E-1,3,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)丁烯(E-HFO-1438ezy,E-$(CF_3)_2CFCH=CHF$)、Z-1,3,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)丁烯(Z-HFO-1438ezy,Z-$(CF_3)_2CFCH=CHF$)、以及2-溴-1,1,1-三氟丙烯(HBFO-1233xfB,$CF_3CBr=CH_2$)。

[0071] 当热失控终止剂包含多于一种不可燃卤代烯烃时,热失控终止剂在本文中被称为包含不可燃卤代烯烃混合物。

[0072] 在一个实施方案中,不可燃卤代烯烃混合物包含以下中的两个或更多个或由其组成或基本上由其组成:E-HFO-1336mzz、Z-HFO-1336mzz、E-HCFO-1233zd、Z-HCFO-1224yd、E-HFO-1438ezy、以及HBFO-1233xfB。该混合物可以包含E-HFO-1336mzz和Z-HFO-1336mzz、或E-HFO-1336mzz、Z-HFO-1336mzz、以及以下中的一个或多个:E-HCFO-1233zd、Z-HCFO-1224yd、E-HFO-1438ezy、以及HBFO-1233xfB。可替代地,该混合物包含以下或由其组成或基本上由其组成:E-HFO-1336mzz、Z-HFO-1336mzz和E-HCFO-1233zd或E-HFO-1336mzz、Z-HFO-1336mzz和Z-HCFO-1224yd、或E-HFO-1336mzz、Z-HFO-1336mzz和E-HFO-1438ezy、或E-HFO-1336mzz、Z-HFO-1336mzz和HBFO-1233xfB、或E-HCFO-1233zd和Z-HCFO-1224yd、或E-HCFO-1233zd和E-HFO-1438ezy、或E-HCFO-1233zd和HBFO-1233xfB、或Z-HCFO-1224yd和E-HFO-1438ezy、或Z-HCFO-1224yd和HBFO-1233xfB、或E-HFO-1438ezy、以及HBFO-1233xfB。

[0073] 不可燃卤代烯烃或不可燃卤代烯烃混合物存在于热失控终止剂中,其量足以在输送到实施方案1或实施方案2的外壳时提供至少13%v/v(体积/体积)不可燃卤代烯烃或不可燃卤代烯烃混合物的浓度。

[0074] 在优选实施方案中,热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃或不可燃卤代烯烃混合物,其量足以在输送到实施方案1或实施方案2的外壳时提供至少18%v/v卤代烯烃或卤代烯烃混合物的浓度。

[0075] 实施方案1、实施方案2、实施方案3或实施方案4中任一项的热失控终止剂还可以包含一种或多种惰性气体。惰性气体可以选自以下的气体:氮气、氩气、氦气、二氧化碳、以及它们的混合物。

[0076] 与实施方案1、实施方案2、实施方案3或实施方案4中任一项的惰性气体组合的不可燃卤代烯烃或不可燃卤代烯烃混合物的总压力优选地处于70°F的120psig至600psig(处于21℃的0.8MPa至4MPa)。可以使用更高的压力,其中上限基于实用性和其他原因。

[0077] 实施方案1、实施方案2、实施方案3或实施方案4中任一项的热失控终止剂还可以包含一种或多种卤烃气体。卤烃气体可以选自1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、五氟

乙烷(HFC-125)、三氟碘甲烷(CF_3I)、三氟甲烷(CHF_3)、1,1,1,3,3,3-六氟乙烷(HFC-236fa)、E-或Z-1,3,3,3-四氟丙烯(E-或Z-HFO-1234ze)、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、或十二氟-2-甲基-3-戊酮(FK-5-1-12)。

[0078] 温度敏感管

[0079] 温度敏感管定位于外壳内。温度敏感管是压力管,意味着该管包含或填充有惰性气体或处于预定压力的热失控终止剂。温度敏感管是可商购获得的,例如可从卢森堡的罗达莱克斯集团(Rotarex,Luxembourg)获得。

[0080] 为温度敏感管内的惰性气体或热失控终止剂提供的预定压力可以变化,以提供不同的爆管温度。较高的压力在较低的温度下会导致爆管,而较低的压力在较高的温度下会导致爆管。

[0081] “爆管(tube burst)”意指管内惰性气体或热失控终止剂的压力增加,使得在热刺激出现时导致管破裂。换句话说,温度敏感管在感应到阈值温度时是“能够爆裂的”。

[0082] 阈值温度是温度敏感管将要破裂的温度。阈值温度由为温度敏感管内的惰性气体或热失控终止剂提供的预定压力以及温度敏感管的特定配方决定。也就是说,温度敏感管的详细成分可以变化,以提供不同的爆管阈值温度。

[0083] 如本文在下文进一步描述的,实施方案1或实施方案2的方法中的热刺激可以是从外部热来源或从内部热来源向外壳施加热的结果。

[0084] 外部热来源是任何热来源,诸如热发动机或在物理上定位于外壳外部的外部火焰。

[0085] 内部热来源可能是LIB本身,由于机械事件或电气事件或缺陷事件而过热,一旦发生过热,就会在外壳内产生热量。下文提供了更多信息。

[0086] 一旦爆管,管会释放出先前包含在其中的惰性气体或热失控终止剂。此外,本领域技术人员应当理解,一旦爆管,温度敏感管内的惰性气体或热失控终止剂将被释放到外壳中。

[0087] 温度敏感管设置在外壳内的设备内的锂离子电池附近,使得从热刺激释放的热量导致管破裂。

[0088] 温度敏感管的破裂导致在温度敏感管中形成开口,将在正常操作期间保持在温度敏感管中的惰性气体或热失控终止剂释放到外壳中。破裂也会例如根据温度敏感管中的压力损失产生被中继到控制阀的信号。

[0089] 在实施方案1中,该信号致动双通控制阀以通过双通控制阀将热失控终止剂从储存容器释放到温度敏感管中并且通过热敏感管中的热刺激产生的开口离开,从而提供火焰熄灭以及终止热失控,并且防止火焰在初始熄灭后重燃。在本实施方案中,温度敏感管执行双通控制阀的温度传感器、致动器或致动设备的功能,以及用于热失控终止剂进入到外壳中的输送管的功能。

[0090] 在实施方案2中,由管破裂产生的信号被中继到三通控制阀,该三通控制阀致动三通控制阀以通过三通控制阀将热失控终止剂从容器释放到喷嘴连接管。喷嘴连接管与温度敏感管分开。在本实施方案中,喷嘴连接管在外壳内远离三通控制阀的一个端部处具有喷嘴。在本实施方案中,温度敏感管执行三通控制阀的温度传感器和致动器或致动设备的功能,但不充当用于热失控终止剂进入到外壳中的输送管。在本实施方案中,喷嘴连接管执行

输送管的功能。

[0091] 正常操作条件

[0092] “正常操作条件(normal operating condition)”在本文中意指由锂离子电池供电的设备在不会导致温度敏感管爆裂的温度、压力和环境因素的条件下操作。

[0093] 热刺激

[0094] 如实施方案1和实施方案2中阐述/提供的热刺激是导致在外壳内产生热量的事件,使得LIB点燃,导致设备内出现火焰和热失控。热刺激可以是机械事件、热事件、电气事件或缺陷事件。

[0095] 对典型的LIB热失控事件的描述可以在“锂离子电池化学性质(Lithium-Ion Battery Chemistries),”John T.Warner[爱思唯尔(Elsevier)2019]的第3.9.3章中找到。本领域技术人员应当理解,本说明书中所指示的温度不是精确的数字,因为精确的温度取决于电芯设计和化学性质,然而,如下文所讨论的,对于不同的LIB设计,热失控所涉及的事件的顺序是类似的。

[0096] 当LIB电芯内的温度上升超过正常操作条件的温度使得电芯内引发链式反应时,发生热失控,由于不受控制的温度上升和氧气产生,链式反应是自持的。

[0097] 根据Warner,一旦电芯的温度达到约80℃,由于锂与电解质溶剂的反应,阳极上的保护性固体电解质界面(SEI)层在放热反应(产生热量)中开始分解并击穿。在约100℃至120℃时,电解质(通常是可燃的有机碳酸酯)在另一放热反应中开始击穿,这进而在电芯内产生各种气体,诸如CO_2和烃类。当温度接近120℃至130℃时,阳极与阴极之间的分离器熔化,使阳极和阴极接触,造成内部短路并产生更多的热量。随着温度继续升高,在约130℃至150℃时,阴极在与电解质的另一放热化学反应中开始击穿,这也产生氧气。

[0098] 由于阴极击穿造成的氧气释放以及与可燃电解质接触会在电芯中产生火灾(火焰)。阴极的击穿也是高度放热的反应,产生大量的热量,并继续驱使电芯最终失效,并且还会增强电芯起火。

[0099] 当温度上升到150℃至180℃以上时,如果电芯不能迅速消散所产生的热量,链式反应可能会变成自持的。此时,随着温度的升高并且氧气的产生使火灾能够自持,电芯处于所谓的“热失控”状态。如果气体继续在电芯内积聚,则电芯可能会破裂或通过安全阀排气。此时,电芯可能破裂或排出可燃的烃气和氢氟烃电解质。引入火花可以点燃电解液和气体,导致火焰、火灾和潜在的爆炸。

[0100] “机械事件(mechanical event)”意指对LIB造成的物理损坏,诸如被尖锐或钝器穿透、被重物挤压、汽车碰撞。

[0101] “热事件(thermal event)”意指LIB暴露于导致LIB恶化的温度。温度的来源可以是内部的,诸如连接松动导致LIB从内部过热,也可以是外部的,诸如附近的热来源、外部火焰或者气候控制区域中气候控制的丢失。

[0102] “电气事件(electrical event)”意指LIB遇到诸如由于短路或过充电导致的干扰或中断电子通过LIB的正常流动的问题。

[0103] “缺陷事件(defect event)”意指LIB的设计或制造(例如,质量控制不足、绝缘不良、连接松动)引入了未能保护LIB在正常操作期间免受短路或产生热量的影响的缺陷。

[0104] 机械事件、热事件、电气事件或缺陷事件中的两个或更多个事件可以耦合,导致热

刺激。例如,在一个实施方案中,短路(电气事件)可能造成LIB过热(热事件),导致作为热刺激形式的耦合事件。在另一实施方案中,诸如LIB的穿刺或穿透的机械事件可能造成短路(电气事件),导致作为热刺激形式的快速加热(热事件)。在另一实施方案中,连接松动(缺陷事件)可能导致作为热刺激形式的过热(热事件)。前述实施方案仅仅是示例,并不旨在穷举。

[0105] 一旦出现热刺激,温度敏感管就会爆裂,从而将惰性气体或热失控终止剂释放到外壳中。

[0106] 热失控终止剂以指定的释放时间、试剂浓度和保持时间释放,从而既熄灭火焰又终止热失控,并且防止火焰在初始熄灭后重燃。本领域技术人员应当理解试剂浓度、释放时间和保持时间的普遍接受的定义,如NFPA 2001清洁剂灭火系统标准中所提供的,该标准可从以下获得:https://www.nfpa.org/codes-and-standards/all-codes-and-standards/list-of-codes-and-standards/detail?code=2001。

[0107] 热失控终止剂以指定的释放时间、试剂浓度和保持时间释放到外壳中,每一项都足以熄灭任何可能存在的火焰和终止热失控。还提供了热失控终止剂释放,使得保持时间足以将外壳和LIB冷却到足以防止重燃的温度。

[0108] 在实施方案1或实施方案2的优选实施方案中,热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃或两种或更多种不可燃卤代烯烃的混合物,其量足以在输送到外壳时提供13%v/v至30%v/v的浓度。在实施方案1或实施方案2的替代性实施方案中,热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃或两种或更多种不可燃卤代烯烃的混合物,其量足以提供18%v/v至28%v/v的浓度。在另一实施方案中,热失控终止剂包含不可燃卤代烯烃或两种或更多种不可燃卤代烯烃的混合物,其量足以提供20%v/v至25%v/v的浓度。

[0109] 在实施方案1或实施方案2的优选实施方案中,释放时间的范围为18秒至180秒、或25秒至120秒,和或45秒至120秒。“释放时间(discharge time)”在本文中意指从开始将试剂输送到外壳中到95%的试剂已经输送到外壳中的时间。

[0110] 在实施方案1或实施方案2的优选实施方案中,保持时间的范围为10分钟至15分钟、或15分钟至30分钟、或30分钟至60分钟。“保持时间(hold time)”在本文中意指外壳中的试剂浓度保持处于所需浓度的时间段(随着时间的推移,试剂可能会从外壳中的例如排气口、百叶窗等小开口中缓慢泄漏)。

[0111] 在实施方案1或实施方案2的一个实施方案中,释放时间为至少18秒,并且热失控终止剂包含至少13%v/v的卤代烯烃,从而在单电芯或多电芯配置中提供火焰熄灭,终止热失控,并且进行冷却足以防止重燃。可以使用更长的释放时间和更高的浓度,其中上限基于实用性和其他原因。

[0112] 附图的详细描述

[0113] 图1a和图1b是所使用的本文所公开的LIB保护系统在用于在如本文所公开的、由锂离子电池供电的设备中熄灭火焰和终止热失控的方法中的图示。外壳101是可能经历源自定位于由锂离子电池供电的设备103中的LIB 102的锂离子电池(LIB)火灾的危险区域。LIB消防系统包括热失控终止剂的来源104,该来源包括热失控终止剂容器105和双通控制阀106,该双通控制阀连接到热失控终止剂容器105和温度敏感管。温度敏感管107具有经由管端部密封件108密封的一个端部。用惰性气体或热失控终止剂将温度敏感管107加压至所

需压力。在源自LIB供电的设备103的火灾109的情况下，温度敏感管107的检测到最大热量(阈值温度)的部分破裂(参见图1b)，形成热刺激产生的开口110，将惰性气体或热失控终止剂从温度敏感管107内释放到外壳101中，并且同时导致温度敏感管107内的压力下降，该压力下降致动控制阀106以通过控制阀106将热失控终止剂从热失控终止剂储存容器105输送到温度敏感管107中，离开热刺激产生的开口110(参见图1b)进入到温度敏感管107中和外壳101中。将热失控终止剂释放到外壳101中导致LIB供电的设备103中的火焰熄灭和热失控终止，并且防止火焰在初始熄灭后重燃。

[0114] 图1b与图1a相同，除了在图1b中，温度敏感管107因火焰109而破裂，并且看到热刺激产生的开口110。

[0115] 在图1a和图1b所示的LIB消防系统中，温度敏感管107执行双通控制阀的温度传感器(也被认为是火灾检测设备)、致动器或致动设备(也被认为是系统激活设备)的功能，以及用于热失控终止剂进入到外壳中的输送管。

[0116] 图2是所使用的本文所公开的LIB保护系统在用于在如本文所公开的、由锂离子电池供电的设备中熄灭火焰和终止热失控的方法中的图示。外壳201是可能经历源自定位于由锂离子电池供电的设备203内的LIB 202的锂离子电池(LIB)火灾的危险区域。LIB消防系统包括热失控终止剂的来源204，该来源包括热失控终止剂容器205和三通控制阀206，该三通控制阀连接到热失控终止剂容器205和温度敏感管207，该温度敏感管的端部经由管端部密封件208密封起来。用惰性气体或热失控终止剂将温度敏感管207加压至所需压力。喷嘴连接管211连接到三通控制阀206并且在输送喷嘴212处终止。在源自LIB供电的设备203的火灾的情况下，温度敏感管207的检测到最大热量(阈值温度)的部分破裂，将温度敏感管207内的惰性气体或热失控终止剂释放到外壳201中，并且同时导致温度敏感管207内的压力下降，该压力下降致动三通控制阀206以将来自温度敏感检测管207的流量转向到喷嘴连接管211，通过三通控制阀206将热失控终止剂从热失控终止剂储存容器205输送到喷嘴连接管211中，并且从输送喷嘴212中离开。将热失控终止剂释放到外壳201中导致LIB供电的设备203中的火焰熄灭和热失控终止，并且防止火焰在初始熄灭后重燃。

[0117] 在图2所示的LIB消防系统中，温度敏感管207执行控制阀206的温度传感器(也被认为是火灾检测设备)、致动器或致动设备(也被认为是系统激活设备)的功能，但不充当用于热失控终止剂进入到外壳201中的输送管。喷嘴连接管211执行具有输送喷嘴212的输送管的功能。

[0118] 图3是所使用的本文所公开的LIB保护系统在用于在如本文所公开的、由锂离子电池供电的设备中熄灭火焰和终止热失控的方法中的图示，其中热失控终止容器定位于外壳301内，与定位于外壳外相反。外壳301是可能经历源自定位于由锂离子电池供电的设备303内的LIB 302的锂离子电池(LIB)火灾的危险区域。LIB消防系统包括热失控终止剂的来源304，该来源包括热失控终止剂容器305和双通控制阀306，该双通控制阀连接到热失控终止剂容器305和温度敏感管307，该温度敏感管的端部经由管端部密封件308密封起来。-用惰性气体或热失控终止剂将温度敏感管307加压至所需压力。在源自LIB供电的设备303的火灾的情况下，温度敏感管307的检测到最大热量(阈值温度)的部分破裂，形成-开口，将惰性气体或热失控终止剂从温度敏感管307内释放到外壳301中，并且同时导致温度敏感管307内的压力下降，该压力下降致动双通控制阀306以通过双通控制阀306将热失控终止剂从热

失控终止剂储存容器305输送到温度敏感管307中，离开温度敏感管中的热刺激产生的开口并且进入到外壳301中。将热失控终止剂释放到外壳301中导致LIB供电的设备303中的火焰熄灭和热失控终止，并且防止火焰在初始熄灭后重燃。

[0119] 图3类似于图1a和图1b。在图3所示的LIB消防系统中，温度敏感管307执行控制阀的温度传感器(也被认为是火灾检测设备)、致动器或致动设备(也被认为是系统激活设备)的功能，以及用于热失控终止剂进入到外壳中的输送管。

[0120] 图4是所使用的本文所公开的LIB保护系统在用于在如本文所公开的、由锂离子电池供电的设备中熄灭火焰和终止热失控的方法中的图示，其中热失控终止容器定位于外壳401内，与定位于外壳外相反。

[0121] 外壳401是可能经历源自定位于由锂离子电池供电的设备403内的LIB 402的锂离子电池(LIB)火灾的危险区域。LIB消防系统包括热失控终止剂的来源404，该来源包括热失控终止剂容器405和三通控制阀406，该三通控制阀连接到热失控终止剂容器405和温度敏感管407，该温度敏感管的端部经由管端部密封件408密封起来。用惰性气体或热失控终止剂将温度敏感管407加压至所需压力。喷嘴连接管411连接到三通控制阀406并且在输送喷嘴412处终止。在源自LIB供电的设备403的火灾的情况下，温度敏感管407的检测到最大热量(阈值温度)的部分破裂，将温度敏感管407内的惰性气体或热失控终止剂释放到外壳401中，并且同时导致温度敏感管407内的压力下降，该压力下降致动三通控制阀406以将来自温度敏感检测管407的流量转向到喷嘴连接管411，通过三通控制阀406将热失控终止剂从热失控终止剂储存容器405输送到喷嘴连接管411中，并且从输送喷嘴412中离开。将热失控终止剂释放到外壳401中导致LIB供电的设备403中的火焰熄灭和热失控终止，并且防止火焰在初始熄灭后重燃。

[0122] 图4类似于图2。在图4所示的LIB消防系统中，温度敏感管407执行控制阀406的温度传感器(也被认为是火灾检测设备)、致动器或致动设备(也被认为是系统激活设备)的功能，但不充当用于热失控终止剂进入到外壳401中的输送管。喷嘴连接管411执行具有输送喷嘴412的输送管的功能。

[0123] 图5是典型锂离子电池(LIB)的示意图。LIB包括外部壳体520，定位于LIB的阳极室522中的阳极521和定位于LIB的阴极室524中的阴极523定位在该外部壳体中。阳极室522和阴极室524由半透膜分离器525分开。阳极521经由阳极到负载连接527连接到负载526，而阴极523经由阴极到负载连接528连接到负载526。阳极521用固体电解质界面(SEI)层529保护。阳极室522和阴极室524两者都填充有未示出的液体电解质。

[0124] 实施例

[0125] 材料

[0126] 6700mAh锂离子电源组和铝壳3.2V DC $LiFePO_4$锂离子聚合物电池可从包括Duracell、睿能宝Ravpower和Tenergy的多个来源商购获得。罗达莱克斯直接低压阀、罗达莱克斯压力开关、罗达莱克斯FireDETEC温度敏感管和罗达莱克斯线端适配器全部都可从卢森堡股份公司(Rotarex S.A.,Luxembourg)获得。哈尔滨光宇GYFP4875T型数据记录器可从中国黑龙江哈尔滨光宇蓄电池股份有限公司(Harbin Coslight Storage Battery Co.,Ltd.,Heilongjiang,China)获得。

[0127] E-1336mzz(E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯)可以通过本领域已知的方法(诸如例如

WO 2015/142981、WO 2019/051389、以及WO 2019/113052)制备。

[0128] 实施例1(比较例).自由燃烧测试:经由机械故障引发电源组中的热失控

[0129] 经由机械损坏在塑料壳的6700mAh锂离子电源组中引发热失控。配备有刺穿尖端的加重柱塞通过导向管落到电源组上,该电源组位于配备有观察窗和闭路电视(CCTV)的1.15m^3钢测试外壳中。在刺穿电池时,发生燃烧和热失控,持续大约15分钟。

[0130] 实施例2(比较例).自由燃烧测试:经由机械故障引发3.2V DC $LiFePO_4$电池中的热失控

[0131] 重复实施例1的程序以在引发铝壳3.2V DC $LiFePO_4$锂离子聚合物电池中的热失控。在刺穿电池时,发生燃烧和热失控,持续大约15分钟。

[0132] 实施例3.抑制锂离子电池火灾和热失控:机械损坏

[0133] 重复实施例2的程序,其中添加安装在测试外壳中的保护系统。保护系统由以下组成:(1)包含2.5kg E-HFO-1336mzz(以用于输送23.6%v/v E-HFO-1336mzz)的灭火剂储存容器、(2)定位于储存圆柱体上的罗达莱克斯直接低压阀、(3)定位于低压阀上的罗达莱克斯压力开关、(4)定位于锂离子电池上方大约6英寸的、用氮气加压到15巴的罗达莱克斯FireDETEC温度敏感管的长度、以及(5)附连到热感管的端部的罗达莱克斯线端适配器。在加重柱塞设备刺穿电池时,发生热失控,如通过燃烧所证明的。在引发热失控之后,系统自激活,释放E-HFO-1336mzz并且所有燃烧熄灭。在15分钟的保持时间后没有发生重燃,并且在打开测试外壳并将测试外壳内容物暴露在空气中时没有发生重燃。

[0134] 实施例4.抑制锂离子电池火灾和热失控:过充电/过热电池

[0135] 对发生在哈尔滨光宇GYFP4875T型数据记录器中的锂离子电池火灾执行抑制测试,该数据记录器由电池包供电,该电池包由串联连接的12节铝壳3.2V DC $LiFePO_4$锂离子聚合物电池组成。数据记录器定位于配备有观察窗和保护系统的1m^3的2舱室外机柜(ODC)中。保护系统由以下组成:(1)包含3.0kg E-HFO-1336mzz(以用于输送27.1%v/v E-HFO-1336mzz)的灭火剂储存容器、(2)定位于储存圆柱体上的罗达莱克斯直接低压阀、(3)定位于低压阀上的罗达莱克斯压力开关、(4)定位于锂离子电池上方大约6英寸的、用氮气加压到15巴的罗达莱克斯FireDETEC热感管的长度、以及(5)附连到热感管的端部的罗达莱克斯线端适配器。对11节电池充电至100%的充电状态,并且通过施加3.4伏至3.6伏(100A至110A)对一个电池过充电;在过充电11分钟后,打开定位于过充电电芯上的加热器以提供附加的加热,直到热失控开始,如通过燃烧所证明的。在系统自激活2分钟后,释放E-HFO-1336mzz,并且所有燃烧熄灭。在15分钟的保持时间后没有发生重燃,并且在打开测试外壳并将测试外壳内容物暴露在空气中时没有发生重燃。

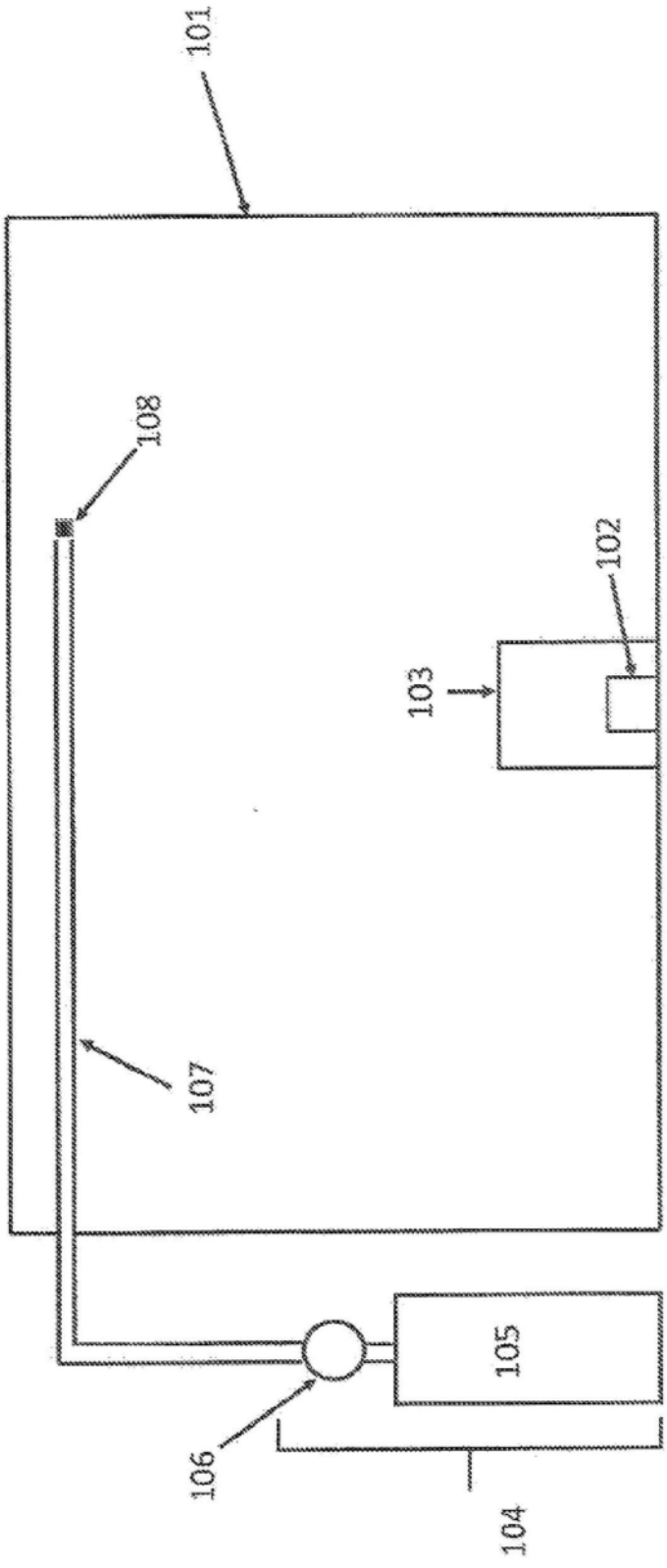


图1a

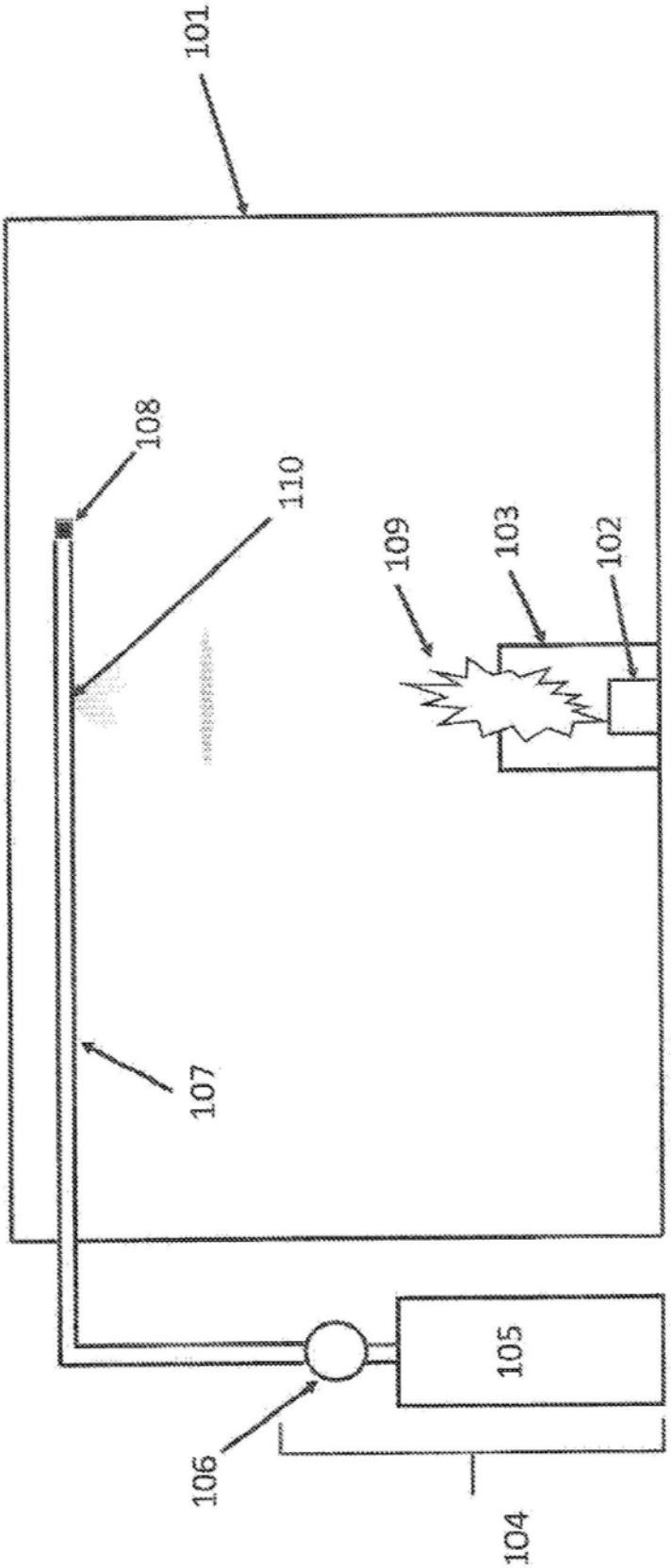


图1b

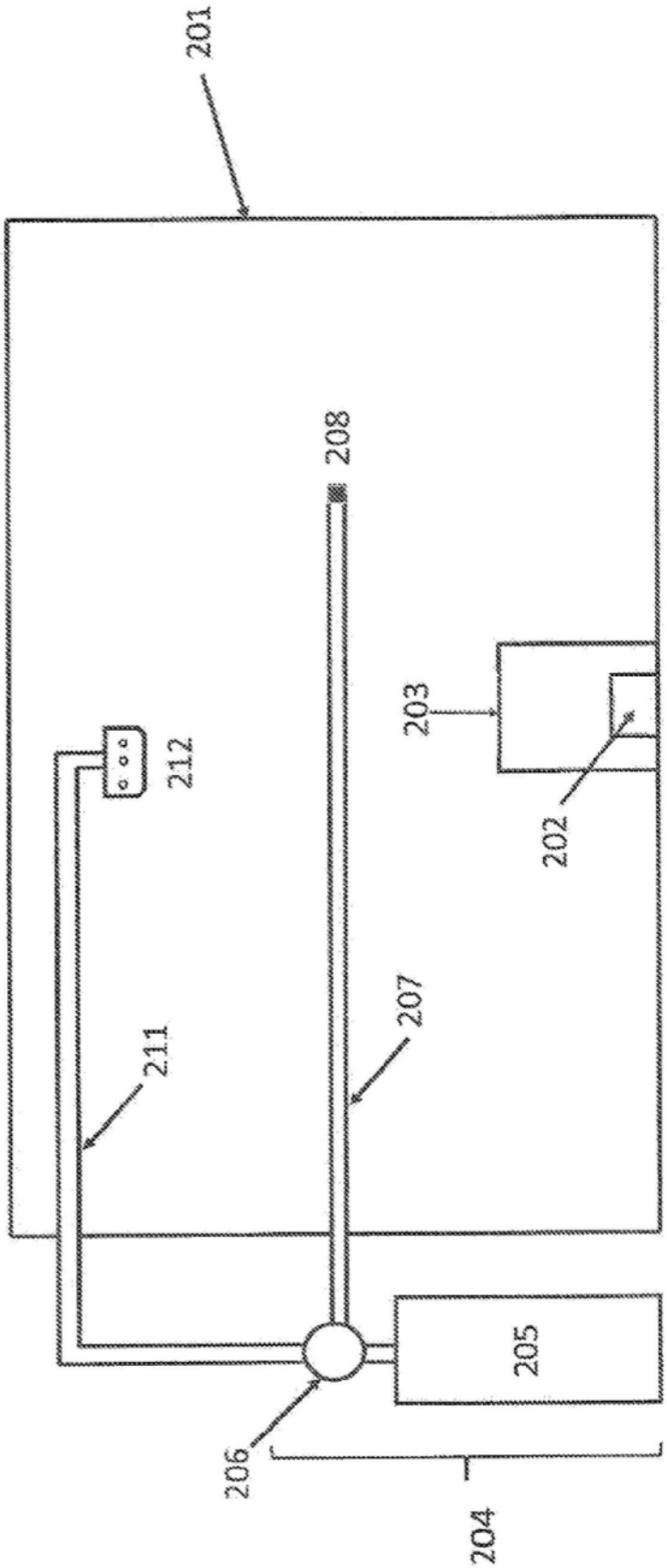


图2

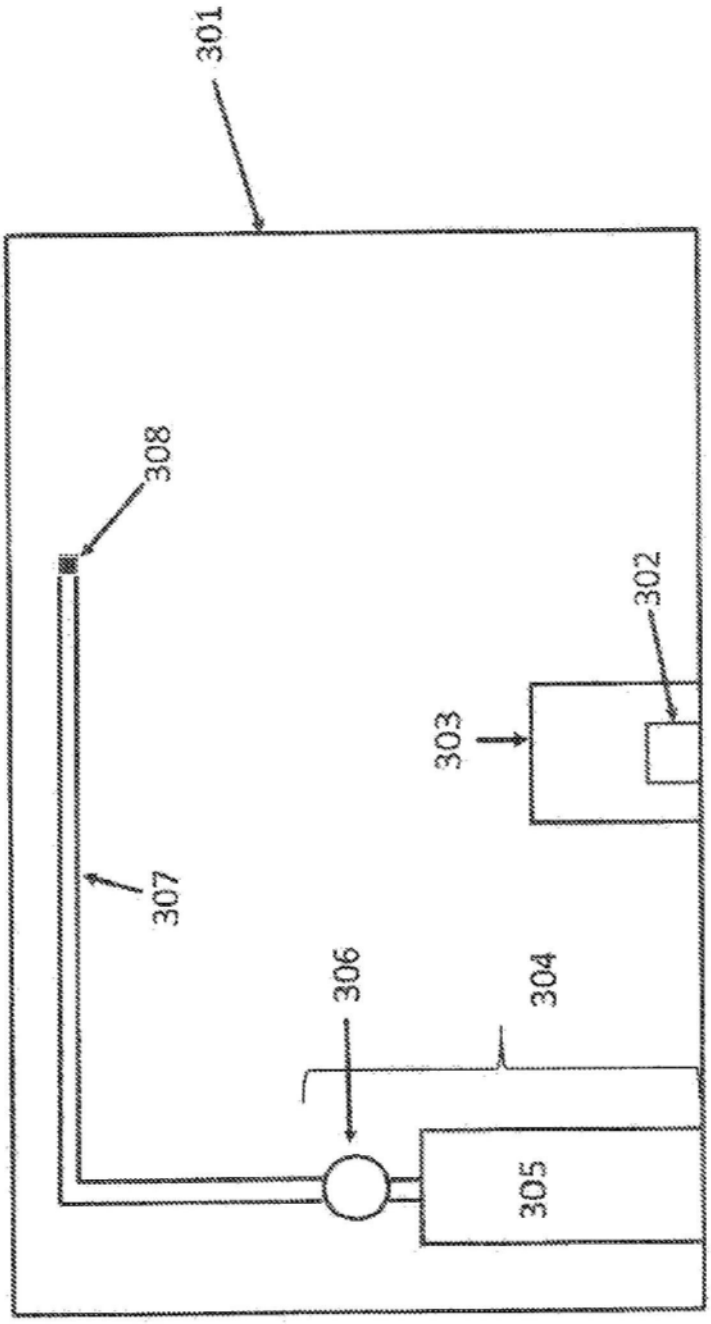


图3

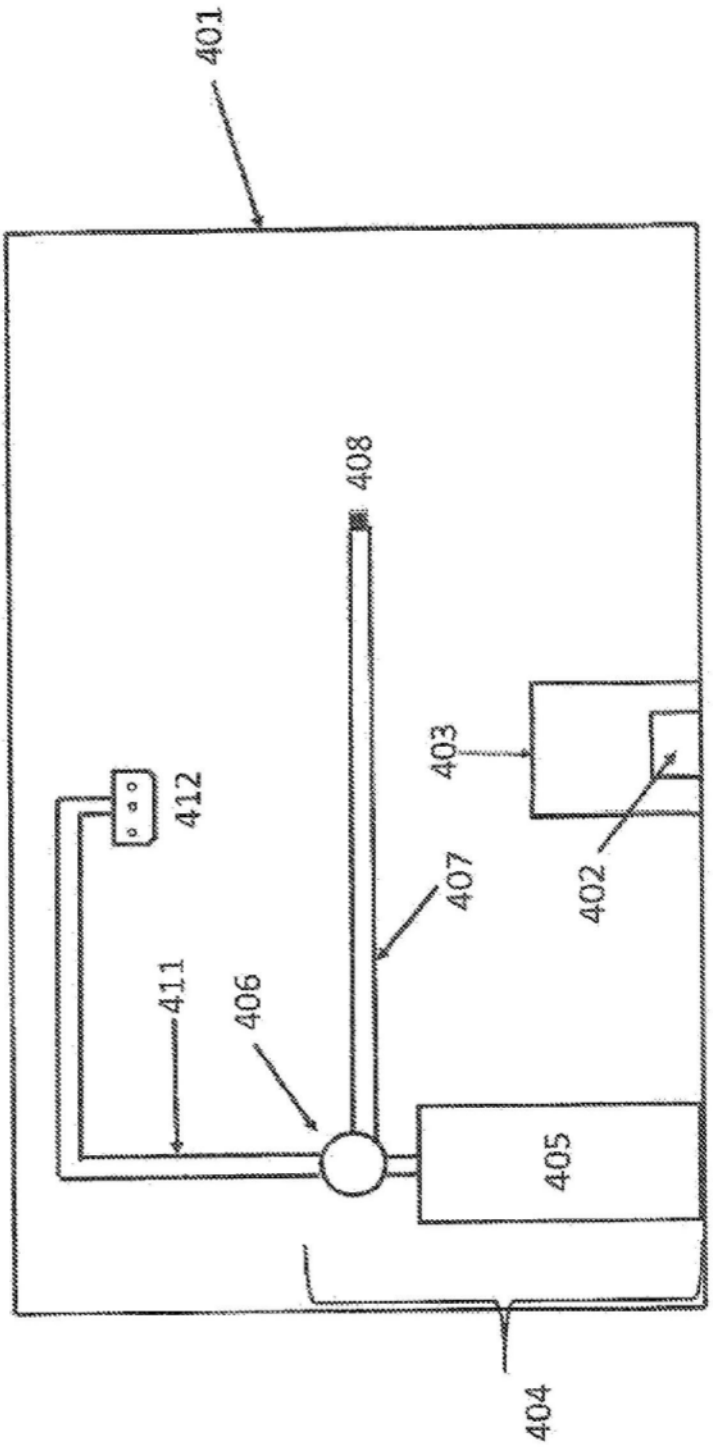


图4

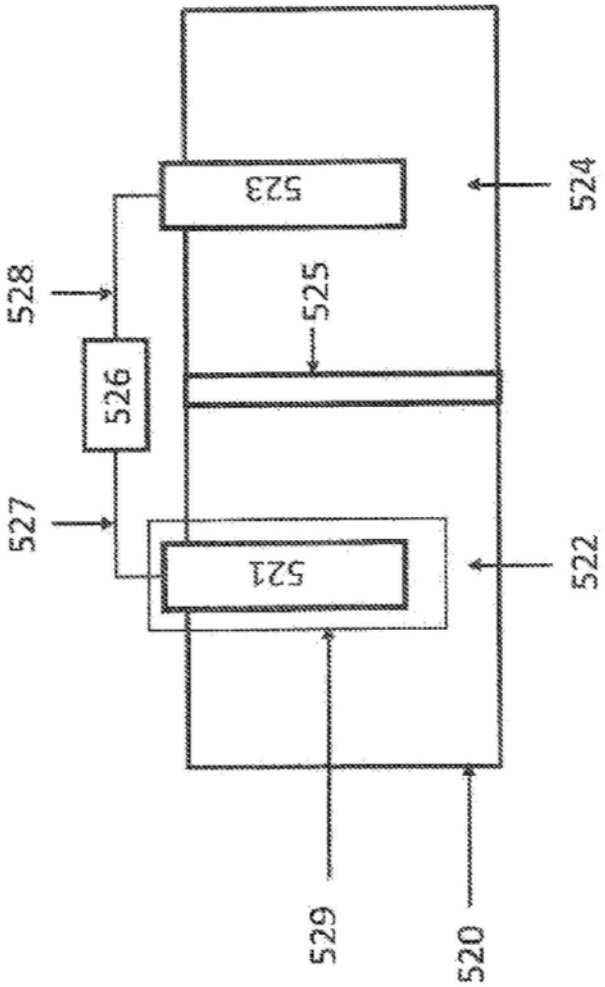


图5