

DOI: 10.12158/j.2096-3203.2023.05.007

基于开放光路 FLRDS 技术的  $C_2H_2$  和  $C_2H_6$  气体检测张引<sup>1</sup>, 蔡逸杰<sup>1</sup>, 李晓涵<sup>1</sup>, 张晓星<sup>1</sup>, 王邸博<sup>2,3</sup>, 卓然<sup>2,3</sup>

(1. 湖北工业大学新能源及电网装备安全监测湖北省工程研究中心, 湖北 武汉 430068;

2. 南方电网科学研究院有限责任公司, 广东 广州 510080;

3. 南方电网公司先进电工材料及装备基础联合实验室, 广东 广州 510080)

**摘要:**磷酸铁锂电池因其较长的使用寿命和环保性,被广泛应用于储能系统。然而,近年来,储能电站安全事故频发,给电网稳定运行造成了威胁。在热失控过程中,磷酸铁锂电池会产生  $C_2H_2$  和  $C_2H_6$  等可燃气体,是造成燃烧、爆炸等灾害的重要原因。因此,实时准确监测储能预制舱内  $C_2H_2$  和  $C_2H_6$  等可燃气体的浓度是保障其安全稳定运行的关键。文中提出一种基于开放光路光纤环形腔衰荡光谱(fiber loop ring-down spectroscopy, FLRDS)技术的气体检测方法,可实现自由空间内微量气体在线监测。对梯度折射率(gradient index, GRIN)透镜的空间光耦合光学损耗进行理论和实验分析,建立插入损耗为 0.95 dB 的开放光路 FLRDS 气体检测系统。根据  $C_2H_2$  和  $C_2H_6$  红外光谱特性,开展激光光源性能测试。模拟开放空间气体环境研究了  $C_2H_2$  和  $C_2H_6$  的气体浓度检测方法,结果表明,该系统具有较好的稳定性,  $N_2$  背景下测量信号标准偏差  $S$  仅为平均值的 0.156%。衰荡时间与气体浓度之间存在良好的线性关系,  $C_2H_2$  线性拟合度  $R^2$  为 0.998 32,  $C_2H_6$  线性拟合度  $R^2$  为 0.994 72。反演计算结果表明,  $C_2H_2$  和  $C_2H_6$  的最大相对误差分别为 3.215% 和 4.72%, 最大绝对误差分别为 16.86  $\mu\text{L/L}$  和 12.74  $\mu\text{L/L}$ , 测量精度良好。

**关键词:**磷酸铁锂电池; 开放光路光纤环形腔衰荡光谱(FLRDS); 可燃气体; 在线监测; 模拟开放空间; 气体浓度检测

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 2096-3203(2023)05-0056-07

## 0 引言

储能系统是现代电网的重要组成部分,具备节能、降低成本和平滑功率输出等优势。以磷酸铁锂电池为代表的电化学储能系统具有响应快、建设周期短、经济环保等优点,适用于电力系统。2009年, A123 Systems 与 GE、AES 合作,将 2 MW 的 H-APU 柜式磷酸铁锂电池储能系统接入宾夕法尼亚州电网,随后磷酸铁锂电池储能系统在全球取得了极大的发展<sup>[1]</sup>。然而,电化学储能电站的发展也带来了热失控引发燃烧、爆炸等安全隐患。研究表明,磷酸铁锂电池热失控产生的主要气体成分包括  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_2H_6$  等<sup>[2-5]</sup>。在荷电状态(state of charge, SOC)为 75% 的情况下,磷酸铁锂电池发生热失控时,该电池产生的  $C_2H_2$  和  $C_2H_6$  的浓度分别为 1.03% 和 0.28%, 此时  $C_2H_2$  和  $C_2H_6$  浓度已达到在空气中的燃爆极限,可能会导致磷酸铁锂电池爆炸,因此须对  $C_2H_2$  和  $C_2H_6$  浓度进行有效监测,从而避免储能电站产生燃烧或爆炸等风险<sup>[6-8]</sup>。

光纤环形腔衰荡光谱(fiber loop ring-down spectroscopy, FLRDS)技术是一种高灵敏度的激光光谱技术。2016年,赵欣月等人利用稳频的光腔衰荡光

谱法(cavity ring down spectroscopy, CRDS)对  $CO$  痕量气体浓度进行测量,将实验测量浓度与天平称重法的标准值进行比较,浓度差别小于 0.5%<sup>[9]</sup>。2019年,徐毓阳等人分析了入射激光频率和谐振腔纵模之间的匹配方法,利用开放式四镜环形腔检测装置测得实验室环境下  $CO_2$  的浓度为 874.8  $\mu\text{L/L}$ <sup>[10]</sup>。2021年,郑迪雅等人搭建了新型 FLRDS 检测系统,结合双波长差分检测法进行了低浓度  $C_2H_2$  气体检测<sup>[11]</sup>。此外,该系统在生物监测<sup>[12]</sup>、流体监测<sup>[13-17]</sup>、气体监测<sup>[18-19]</sup>等方面也具有巨大的应用潜力。

从以上研究中可以发现,FLRDS 可以实现多种物理量的定量测量,然而,传统 FLRDS 带有气体池结构,不利于及时获取预制舱内微量热失控特征气体信息。文中构建了开放光路 FLRDS 系统,将 FLRDS 技术与激光光谱吸收相结合,用于测量特征气体  $C_2H_2$  和  $C_2H_6$  的浓度。实验过程中,采用脉冲激光作为探测信号,研究 FLRDS 中气体的红外光谱吸收特性。然后,基于最小二乘法建立了衰荡时间与气体浓度之间的数学模型。所得研究结果为监测电池热失控状态下的特征气体浓度提供了一种新的参考方法,有助于减小储能电池的燃烧和爆炸概率。

收稿日期:2023-05-17; 修回日期:2023-08-07

## 1 气体浓度检测原理

### 1.1 FLRDS 检测原理

在该系统中,通过监测光纤环路中光脉冲的衰减来确定光损耗,这种损耗是由气体在红外光谱中吸收特定的波长引起的<sup>[20]</sup>。当光在光纤环路中来回传播时,由于腔体的损耗,会损失少量的光,宏观上表现为光随时间的指数衰减。根据 Lambert-Beer 定律<sup>[21]</sup>,当前光强  $I$  与初始光强  $I_0$  之间的关系如下:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\delta t}{4.34t_r}\right) \quad (1)$$

式中: $\delta$  为系统损耗; $t_r$  为光在环形腔中的往返时间。

脉冲激光在腔内循环后,通过耦合器 2 分束的脉冲激光获得指数衰减信号。在测量过程中,气体的浓度变化引起吸收损耗变化。当腔内损耗变大时,衰荡时间  $\tau$  减小,因此  $\tau$  可以反映气体浓度变化引起的损耗。衰荡时间  $\tau$  定义为输入光强度衰减到  $1/e$  的时间,计算如下:

$$\tau = \frac{4.34}{\delta} t_r \quad (2)$$

气体引起的吸收损失只与气体的浓度有关。因此在测量过程中,随着气体浓度的变化,腔内的损耗相应变化,衰荡时间也随腔内损耗变化而变化。为分析衰荡时间与气体浓度的关系,将式(2)两边同时微分,可得式(3)。

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{\Delta\delta}{\delta} \quad (3)$$

由于吸收损耗仅与气体浓度有关,衰荡时间  $\tau$  随  $\delta$  变化而变化。因此,当  $\tau$  的变化已知时,可以得到气体浓度的变化,然后建立衰荡时间和气体浓度的计算模型。

### 1.2 开放光路实现方案

通常情况下,储能预制舱是一个相对密闭环境,因此采用封闭气室模拟真实的检测环境。实验采用的光纤环形腔衰荡系统如图 1 所示,主要包括函数信号发生器、激光器、隔离器、2 个  $1 \times 2$  单模光纤耦合器、若干单模光纤、模拟开放空间、探测器和示波器。具体而言,模拟开放空间与梯度折射率 (gradient index, GRIN) 透镜分离,用于提供开放的气体环境进行检测。

实验前,在同一功率光源下对不同分光比的  $1 \times 2$  耦合器进行测量对比,选择  $90:10$  分光比的  $1 \times 2$  耦合器获得更高的峰值。光纤环为  $1014 \text{ m}$  长的单模光纤,采用分布式半导体激光器作为激光光源,函数信号发生器产生的脉冲信号将激光光源的连续

光调制成脉冲激光信号,通过调节温度控制输出光的中心波长。然后,将调整后的脉冲激光送入光隔离器,可以防止反向光进入激光器。脉冲激光通过耦合器 1 的输入端之一进入模拟开放空间系统,并通过两侧的 GRIN 透镜耦合到光纤中。在实验过程中,可以调整用于固定 GRIN 透镜的三维支架来控制模拟开放空间系统的损耗。来自耦合器 2 的一部分光被送入探测器并转换成电信号,而大部分光脉冲留在衰荡腔内并继续循环衰荡,最后在示波器上得到一个周期性递减的脉冲序列。

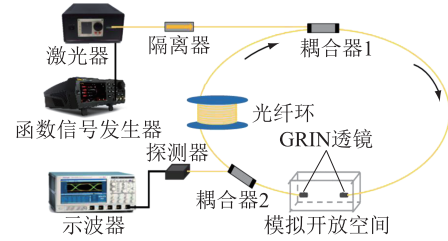


图 1 光纤环形腔系统示意

Fig.1 Schematic diagram of fiber ring cavity system

调整光源后,使脉冲光稳定进入系统。同时,利用背景气体对模拟开放空间进行清洗,通过配气仪配制不同浓度的待测气体。然后,将配制所得气体送入模拟开放空间,通过示波器记录相应的衰荡波形。实验结束后,对不同浓度下的衰荡时间与气体浓度进行拟合,得到定量关系。此外,文中还进行了反演验证,以检验测量结果的准确性。在实验过程中要注意,在每次测量前需要用背景气体对模拟开放空间进行清洁,并计算每种气体浓度下的测量平均值。

## 2 插入损耗分析

### 2.1 理论分析

在文中研究的 FLRDS 系统中,模拟开放空间由 2 个 GRIN 透镜分开,光纤准直器由光纤尖端和 GRIN 透镜组成,用于准直光纤中传输的高斯光,以提高光纤之间的耦合效率。GRIN 透镜是一种圆柱形光学透镜,可以折射沿轴向传输的光,折射率沿径向逐渐减小。如图 2 所示,输出光平滑连续地聚焦在一个点上,也便于在开放空间中使用。然而,空间光的耦合会造成损失。GRIN 透镜空间光耦合主要存在的光学损耗如式(4)一式(7)所示。

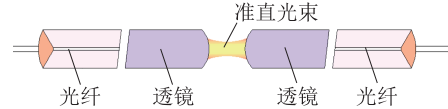


图 2 光传输示意

Fig.2 Schematic diagram of optical transmission

$$L_1 = -10\lg\left(\frac{4}{\left[\left(\frac{\omega}{\omega + \Delta\omega}\right)^2 + \left(\frac{\omega + \Delta\omega}{\omega}\right)^2\right]^2}\right) \quad (4)$$

$$L_2 = -10\lg\left(\exp\left(\frac{-(\Delta x)^2}{\omega^2}\right)\right) \quad (5)$$

$$L_3 = -10\lg\left(\frac{1}{1 + \left(\frac{\lambda\Delta z}{2\pi\omega^2}\right)^2}\right) \quad (6)$$

$$L_4 = -10\lg\left(\exp\left(\frac{-(\Delta\theta)^2}{\left(\frac{\lambda}{\pi\omega}\right)^2}\right)\right) \quad (7)$$

式中： $L_1$ 为模场失配损耗； $L_2$ 为径向偏差损耗； $L_3$ 为轴向偏差损耗； $L_4$ 为角度偏差损耗； $\omega$ 为输入光束腰半径； $\Delta\omega$ 为发射准直器与接收准直器束腰半径之差； $\Delta x$ 为径向偏差距离； $\lambda$ 为实验过程中红外激光信号的光波波长； $\Delta z$ 为轴向偏差距离； $\Delta\theta$ 为偏角角度。

当2个单模光纤准直器耦合时，准直器的不匹配会导致单模光纤之间产生额外的损耗，主要是由模场失配、径向偏差、轴向偏差和角度偏差4个方面造成的。根据模场耦合和高斯光束理论，理论上可以通过以上4个方面来控制2个准直器之间的插入损耗 $L^{[22]}$ 。在设计和调整过程中，主要控制三维调整架，使2个准直器之间的损耗尽可能小。

### 2.2 损耗测试

在本研究中，模拟开放空间与GRIN透镜分离，便于调节。在这个系统中，所选的GRIN透镜的工作距离与模拟开放空间的长度匹配良好。基于插入损耗理论，采用错位调整的方法对模拟开放空间两端的透镜进行三维调整，使损耗最小化。

在实际情况中，当温度、湿度等外部条件发生变化时，通过GRIN透镜的耦合光路可能会发生轻微变化，此时系统的损耗会发生变化。特别是在电池预制舱内，GRIN透镜可以随着温度的变化进行调节。因此，文中选择分离式模拟开放空间，在外界条件发生变化时，通过调节两端的透镜，保证系统的损耗保持在较低水平。针对模场不匹配引起的插入损耗，采用对调方法调整支架两端准直器，使光点尽量保持一致。然后，通过微调改变两端的三维支架，使式(5)一式(7)中的 $\Delta x$ 、 $\Delta z$ 和 $\Delta\theta$ 尽可能小。因此，径向偏差损耗、轴向偏差损耗和角度偏差损耗均达理想范围。

调整完成后，使用光功率计分别测量脉冲激光进入模拟开放空间系统前后的功率。结果显示损耗为0.95 dB，说明该方案具有较小的光学损耗，可有效提高气体浓度测量精度。

## 3 实验结果分析

### 3.1 激光中心波长测试

目前在电池热失控气体监测领域，主要是针对 $H_2$ 、CO和碳原子数在3以下的碳氢化合物进行监测，其中 $H_2$ 在近红外波段没有明显的吸收特征， $CH_4$ 和 $C_2H_4$ 在近红外波段中有显著的吸收峰<sup>[23-25]</sup>。为防止气体交叉干扰影响，文中选取的 $C_2H_2$ 和 $C_2H_6$ 吸收峰分别为1 531.6 nm和1 638.96 nm。为了保证实验过程中 $C_2H_2$ 和 $C_2H_6$ 的吸收能力达到最强，调节温度的同时用光谱仪(AQ6370D)观察输出信号的光谱。如图3所示，输出脉冲激光信号的中心波长分别控制在1 531.6 nm和1 638.96 nm，此时温度分别保持在46.75 °C和35.50 °C。

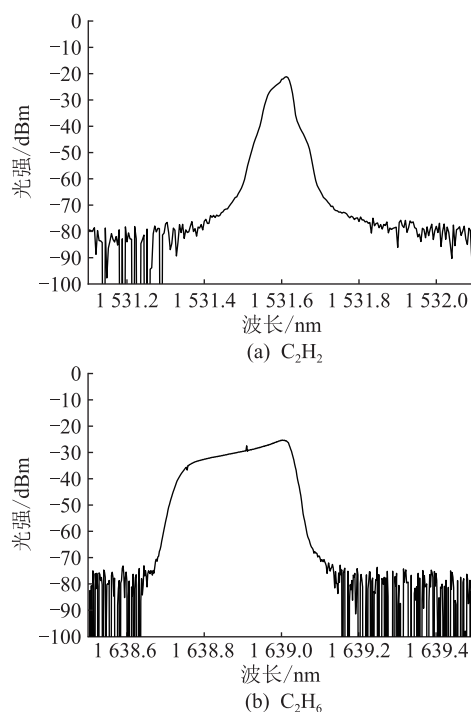


图3 中心波长为1 531.6 nm和1 638.96 nm的脉冲激光的光谱

Fig.3 The spectra of the pulsed laser with central wavelengths of 1 531.6 nm and 1 638.96 nm

### 3.2 $C_2H_2$ 的浓度测量

实验过程中，首先在模拟开放空间中充入背景气体 $N_2$ ，然后，通过示波器记录衰荡波形，如图4所示。

在该平台中，光在环形腔中循环一次的时间约为4.901  $\mu s$ ，脉冲激光的周期为25  $\mu s$ 。利用最小二乘法对衰荡波形峰值进行拟合，得到衰减的指数曲线，如图4所示，系统的衰荡时间常数为6.927 6  $\mu s$ 。采用最小二乘法线性拟合时<sup>[26]</sup>， $R^2$ 为回归方程与偏差平方之和的比值，取值范围为0~1， $R^2$ 越接近1，



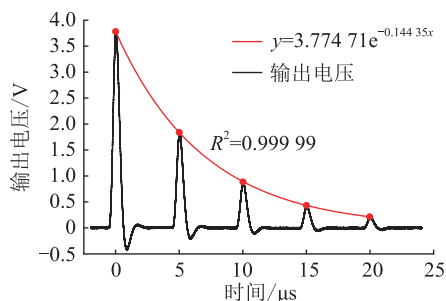


图4 背景气体的衰荡波形和拟合曲线

Fig.4 Decay waveform and fitting curve of background gas

回归拟合结果越好。当模拟开放空间中气体为 $N_2$ 时,指数拟合曲线的 $R^2$ 可达到0.999 99,如图4所示,表明拟合所得的衰减曲线与实验数据吻合较好。

实验过程中,对同一浓度下的气体进行多次测量,并计算结果的平均值。如图5所示,当腔内气体为 $N_2$ 时,可以看出衰荡时间略有波动,测量数据的标准偏差 $S$ 仅为平均值的0.156%。因此,开放光路FLRDS系统具有良好的稳定性。

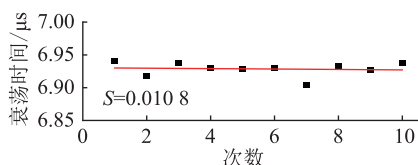
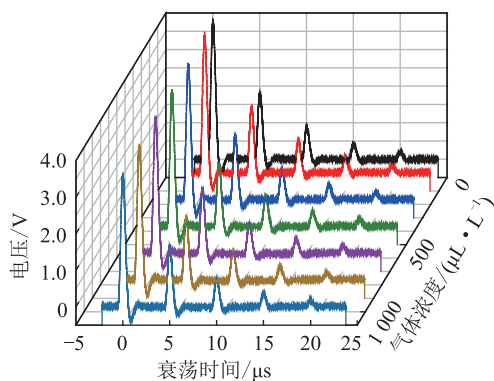


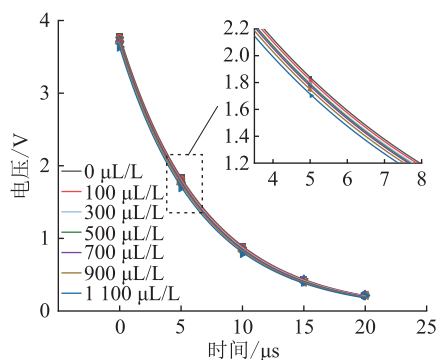
图5 多组背景气体的衰荡时间

Fig.5 The decay time of multiple sets of background gas

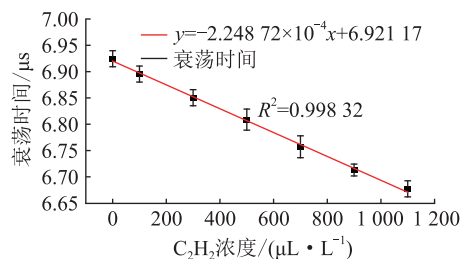
将浓度为0~1 100  $\mu\text{L/L}$ 的气体送入模拟开放空间,梯度为100  $\mu\text{L/L}$ 。可以发现,当气体浓度发生变化时,示波器上的衰荡信号也有轻微变化。将浓度为0、100、300、500、700、900、1 100  $\mu\text{L/L}$ 的 $C_2H_2$ 测定结果作为实验组。根据每个浓度的衰荡时间平均值,建立了时间-浓度的数学模型,如图6所示。

图6 不同浓度 $C_2H_2$ 的衰荡波形Fig.6 Ring-down waveforms of different concentrations of  $C_2H_2$ 

对图6中各浓度的波形拟合峰值后得到指数曲线如图7所示。从图7可以看出,每条拟合曲线的 $R^2$ 值均高于0.999 8,表明拟合的衰减曲线与实验数据非常吻合。在开放光路FLRDS系统其他参数不变的情况下,光吸收随着 $C_2H_2$ 浓度的增加而增加。因此,系统的损耗增加,导致衰荡时间 $\tau$ 减小。以浓度为1 100  $\mu\text{L/L}$ 的 $C_2H_2$ 为例,在测量过程中示波器上的衰荡波形有明显的变化,还可以发现指数曲线的下降速度在1 100  $\mu\text{L/L}$ 时更快,表明系统对浓度为1 100  $\mu\text{L/L}$ 及以上的 $C_2H_2$ 有显著响应。

图7 不同浓度 $C_2H_2$ 的拟合曲线Fig.7 Fitting curves of different concentrations of  $C_2H_2$ 

为了分析系统在0~1 100  $\mu\text{L/L}$ 范围内对 $C_2H_2$ 的响应,定量分析了衰荡时间与浓度的关系。显然,系统的吸收损失只与气体浓度有关。为了建立衰荡时间 $\tau$ 与浓度之间的数学模型,基于最小二乘法对其进行拟合。从图8可以看出,衰荡时间 $\tau$ 和气体浓度之间存在良好的线性关系。拟合曲线的 $R^2$ 为0.998 32,表明线性度良好。

图8 衰荡时间 $\tau$ 与 $C_2H_2$ 浓度的关系Fig.8 Relationship between decay time  $\tau$  and  $C_2H_2$  concentration

为验证开放光路FLRDS系统的响应特性,利用图8中的拟合曲线进行浓度反演计算,配置了浓度为200、400、600、800、1 000  $\mu\text{L/L}$ 的 $C_2H_2$ ,得到相应衰荡波形,拟合峰值获得指数曲线。基于上述指数拟合曲线,计算出各浓度下的衰荡时间平均值。然后,将衰荡时间代入上述时间-浓度数学模型,得到相应的反演浓度,结果如表1所示。反演结果中最

大绝对误差为 16.86  $\mu\text{L/L}$ , 最大相对误差为 3.215%, 具有良好的测量精度。

表 1  $\text{C}_2\text{H}_2$  反演浓度和相对误差  
Table 1 Inversion concentration and relative error of  $\text{C}_2\text{H}_2$

标准浓度/ ( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )	反演浓度/ ( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相对误差/%
200	206.43	3.215
400	408.90	2.225
600	594.77	0.872
800	806.97	0.871
1 000	983.14	1.686

### 3.3 $\text{C}_2\text{H}_6$ 的浓度测量

除了测量  $\text{C}_2\text{H}_2$  外, 文中还测量了浓度为 0~300  $\mu\text{L/L}$  的  $\text{C}_2\text{H}_6$ 。通过拟合衰荡时间和气体浓度, 发现其具有线性关系。如图 9 所示,  $R^2$  为 0.994 72, 拟合效果良好。

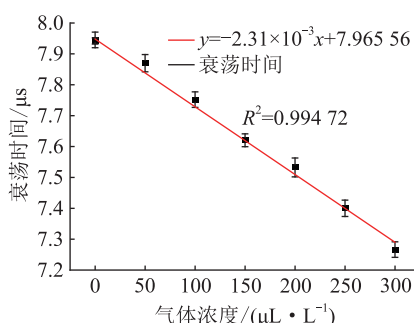


图 9 衰荡时间  $\tau$  与  $\text{C}_2\text{H}_6$  浓度的关系

Fig.9 Relationship between decay time  $\tau$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  concentration

为验证上述测量结果的准确性, 配置浓度为 25、75、125、175、225、275  $\mu\text{L/L}$  的  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 并测量相应的衰荡时间, 然后, 将衰荡时间代入图 9 的时间-浓度数学模型, 得到反演的浓度, 结果如表 2 所示。从测量结果可以看出, 最大绝对误差为 12.74  $\mu\text{L/L}$ , 最大相对误差为 4.72%。当  $\text{C}_2\text{H}_6$  浓度小于 100  $\mu\text{L/L}$  时, 测量的相对误差较大, 但绝对误差小于 13  $\mu\text{L/L}$ , 检测精度较高, 可实现低浓度气体的测量。

储能电站发生热失控时会产生大量气体,  $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  气体浓度能够反映储能电站中当前热失控程度, 并且上述 2 种气体有易燃易爆的特点, 当电池热失控导致温度上升时, 会对储能电站造成潜在危险。开放光路 FLRDS 系统不需要气室,  $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  气体可直接扩散到检测区域, 无需抽气等取样操作, 可实现实时快速测量, 可以在磷酸铁锂电池热失控早期检测到气体后及时采取相应措施, 有利于保持电池的安全稳定运行。

表 2  $\text{C}_2\text{H}_6$  反演浓度和相对误差  
Table 2 Inversion concentration and relative error of  $\text{C}_2\text{H}_6$

标准浓度/ ( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )	反演浓度/ ( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相对误差/%
25	23.82	4.720
75	72.05	3.933
125	125.21	0.168
175	176.93	1.103
225	224.03	0.431
275	287.74	4.633

## 4 结语

文中基于光谱吸收理论, 搭建了一个低损耗的开放光路 FLRDS 平台, 测量了浓度为 0~1 100  $\mu\text{L/L}$  的  $\text{C}_2\text{H}_2$  和浓度为 0~300  $\mu\text{L/L}$  的  $\text{C}_2\text{H}_6$ 。基于最小二乘法, 建立了衰荡时间与浓度之间的数学模型, 最后通过反演实验对数学模型进行了验证。在该系统中, 选择了工作距离和模拟开放空间长度匹配良好的 2 个 GRIN 透镜对空间光进行耦合。由于系统中插入损耗较高, 对模拟开放空间系统内的准直器进行三轴调整, 将损耗降低至 0.95 dB, 证明了模拟开放空间对气体实时监测的可行性。测量结果表明, 测量  $\text{C}_2\text{H}_2$  浓度时, 最大绝对误差为 16.86  $\mu\text{L/L}$ , 最大相对误差为 3.215%, 测量  $\text{C}_2\text{H}_6$  浓度时, 最大绝对误差为 12.74  $\mu\text{L/L}$ , 最大相对误差为 4.72%。从结果来看, 该系统测量效果良好, 未来可以考虑将其直接置于电池预制舱内进行特征气体的检测, 从而实现实时快速的可燃气体监测, 并可更换激光光源实现多种特征气体测量。综上所述, 文中研究为磷酸铁锂电池中热失控特征气体的监测提供了一种新的思路, 有助于减小储能电池的燃烧和爆炸概率。

## 致谢

本文得到南方电网公司先进电工材料与装备基础联合实验室开放基金项目资助, 谨此致谢!

## 参考文献:

- [1] 钟国彬, 王羽平, 王超, 等. 大容量锂离子电池储能系统的热管理技术现状分析[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(2): 203-210.  
ZHONG Guobin, WANG Yuping, WANG Chao, et al. The review of thermal management technology for large-scale lithium-ion battery energy storage system[J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(2): 203-210.
- [2] LIU Y H, NIU H C, XU C S, et al. Thermal runaway propagation in linear battery module under low atmospheric pressure [J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 216: 119086.

- [3] 李奎杰,楼平,管敏渊,等. 锂离子电池热失控多维信号演化及耦合机制研究综述[J]. 储能科学与技术,2023,12(3):899-912.  
LI Kuijie, LOU Ping, GUAN Minyuan, et al. A review of multi-dimensional signal evolution and coupling mechanism of lithium-ion battery thermal runaway[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(3):899-912.
- [4] 闫群民,穆佳豪,马永翔,等. 分布式储能应用模式及优化配置综述[J]. 电力工程技术,2022,41(2):67-74.  
YAN Qunmin, MU Jiahao, MA Yongxiang, et al. Review of distributed energy storage application mode and optimal configuration[J]. Electric Power Engineering Technology, 2022, 41(2):67-74.
- [5] YUAN L M, DUBANIEWICZ T, ZLOCHOWER I, et al. Experimental study on thermal runaway and vented gases of lithium-ion cells[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 144:186-192.
- [6] 唐传雨,韩华春,史明明,等. 基于 DEKF 的储能电池系统 SOC 估计方法研究[J]. 电力工程技术,2021,40(3):7-14.  
TANG Chuanyu, HAN Huachun, SHI Mingming, et al. SOC estimation method of battery energy storage system for BMS test platform[J]. Electric Power Engineering Technology, 2021, 40(3):7-14.
- [7] 石爽,吕娜伟,马敬轩,等. 不同类型气体探测对磷酸铁锂电池储能舱过充安全预警有效性对比[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(8):2452-2462.  
SHI Shuang, LYU Nawei, MA Jingxuan, et al. Comparative study on the effectiveness of different types of gas detection on the overcharge safety early warning of a lithium iron phosphate battery energy storage compartment[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(8):2452-2462.
- [8] 赵春朋. 受限空间三元锂离子电池热失控燃爆危险性研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2021.  
ZHAO Chunpeng. Study on the risk of thermal runaway explosion of ternary lithium ion battery in confined space[D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2021.
- [9] 赵欣月. 基于光腔衰荡光谱法测量 CO 痕量气体成分的探索[D]. 长春:长春理工大学,2017.  
ZHAO Xinyue. Investigation on the trace gas concentration of carbon monoxide based on cavity ring-down spectroscopy[D]. Changchun:Changchun University of Science and Technology, 2017.
- [10] 徐毓阳. 基于 DFB 半导体激光器的四镜环形腔衰荡检测技术[D]. 长春:长春理工大学,2021.  
XU Yuyang. Four-mirror ring cavity ring-down detection technology based on DFB semiconductor laser[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2021.
- [11] 郑迪雅. 基于空心光子晶体光纤的变压器油中溶解乙炔气体检测研究[D]. 北京:华北电力大学,2021.  
ZHENG Diya. Detection of acetylene gas dissolved in transformer oil based on hollow core photonic crystal fiber[D]. Beijing:North China Electric Power University, 2021.
- [12] 杜星湖,薛颖,何星,等. 基于耦合光腔衰荡技术的高反射率测量[J]. 中国激光,2020,47(6):222-226.  
DU Xinghu, XUE Ying, HE Xing, et al. High reflectivity measurement based on coupled cavity ring-down technique[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(6):222-226.
- [13] MAO Y J, ZHANG Y J, CHEN Z R, et al. A noncontact microwave sensor based on cylindrical resonator for detecting concentration of liquid solutions[J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 21(2):1208-1214.
- [14] WANG Y, MA G M, ZHENG D Y, et al. Transformer oil-dissolved acetylene detection with photonic crystal fiber loop ring-down spectroscopy[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 346:130590.
- [15] GUO Y H, AN N, GUO K K, et al. Gas detection in a graphene based dual-mode fiber laser microcavity[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 348:130694.
- [16] SUN B C, SHEN T, FENG Y. Fiber-loop ring-down magnetic field and temperature sensing system based on the principle of time-division multiplexing[J]. Optik, 2017, 147:170-179.
- [17] 吴天龙. 基于化学腐蚀法的光纤传感器实现混沌相关光纤环衰荡传感研究[D]. 太原:太原理工大学,2021.  
WU Tianlong. Research on chaos-related fiber ring ring-down sensing based on chemical etching optical fiber sensor[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.
- [18] TIAN J, YANG L Z, QIN C, et al. Refractive index sensing based on chaotic correlation fiber loop ring down system using tapered fiber[J]. IEEE Sensors Journal, 2020, 20(8):4215-4220.
- [19] 吕安强,魏伦. 基于光纤传感技术的风机叶片故障检测技术研究进展[J]. 高压电器,2022,58(7):83-92.  
LYU Anqiang, WEI Lun. Research progress on fault detection technology of wind turbine blade based on fiber optic sensor[J]. High Voltage Apparatus, 2022, 58(7):83-92.
- [20] LIU W, ZHAO Y, ZHANG Y, et al. Study on theoretical analysis of  $C_4F_7N$  infrared spectra and detection method of mixing ratio of the gas mixture[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2021, 381:111521.
- [21] 刘咏飞,马勇,赵科,等. 悬臂梁增强型光声光谱:定量测量痕量 CO[J]. 高压电器,2021,57(7):182-188.  
LIU Yongfei, MA Yong, ZHAO Ke, et al. Enhanced photoacoustic spectrum of cantilever beam: quantitative measurement of CO trace quantity[J]. High Voltage Apparatus, 2021, 57(7):182-188.
- [22] 吴加丽,柯熙政,杨尚君,等. 多维耦合器校正空间光-单模光纤耦合对准误差[J]. 光学学报,2022,42(7):40-50.  
WU Jiali, KE Xizheng, YANG Shangjun, et al. Correction of alignment error in coupling space light into single-mode fiber by multi-dimensional coupler[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(7):40-50.
- [23] ZOU M L, SUN L Q, WANG X.  $CH_4/C_2H_6$  dual-gas sensing system based on wavelength modulation spectroscopy using a single near infrared laser[J]. Spectrochimica Acta Part A: Mo-

lecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 272: 120970.

[24] YANG C, DAI J M, ZHEN T W, et al. A near-infrared TDLAS online detection device for dissolved gas in transformer oil[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(12): 3712-3716.

[25] XI Z H, ZHENG K Y, ZHENG C T, et al. Near-infrared dual-gas sensor system for methane and ethane detection using a compact multipass cell[J]. Frontiers in Physics, 2022, 10: 843171.

[26] 袁博. 基于 NDIR 原理的 CO<sub>2</sub> 浓度传感器的制备与研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2019.

YUAN Bo. A research and manufacturing of CO<sub>2</sub> sensor based on NDIR technology [D]. Chengdu: University of Electronic

Science and Technology of China, 2019.

作者简介:



张引

张引(1989),男,博士,讲师,研究方向为 SF<sub>6</sub>分解产物的光学检测、电气设备和 SF<sub>6</sub>替代气体的在线监测与故障诊断(E-mail: yinzhang- yz@outlook.com);

蔡逸杰(1999),男,硕士在读,研究方向为 光纤多参量传感及其在电气设备状态监测中的应用;

李晓涵(1997),女,硕士,研究方向为环保 绝缘气体、光学检测。

## C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> detection based on open-path fiber loop ring-down spectroscopy technology

ZHANG Yin<sup>1</sup>, CAI Yijie<sup>1</sup>, LI Xiaohan<sup>1</sup>, ZHANG Xiaoxing<sup>1</sup>, WANG Dibo<sup>2,3</sup>, ZHUO Ran<sup>2,3</sup>

(1. Hubei Engineering Research Center for Safety Monitoring of New Energy and Power Grid Equipment, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. CSG Electric Power Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510080, China; 3. United Laboratory of Advanced Electrical Materials and Equipment Support Technology, CSG, Guangzhou 510080, China)

**Abstract:** Lithium iron phosphate batteries have been widely used in energy storage system because of the long service life and environmental protection. However, in recent years, there are many safety accidents in the energy storage power station, which threaten the stable operation of the power grid. In the process of thermal runaway, lithium iron phosphate batteries will produce combustible gases such as C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, which is an important cause of combustion, explosion and other disasters. Therefore, real-time monitoring of combustible gases such as C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in the prefabricated cabin can ensure the safe and stable operation of the battery. In this paper, a fiber loop ring-down spectroscopy (FLRDS) technology based on open optical paths is proposed, which can realize on-line monitoring of trace gas in open space. The optical loss of gradient index (GRIN) lens is analyzed theoretically and experimentally. An open optical path FLRDS gas detection system with an insertion loss of 0.95 dB is established. According to the infrared spectral characteristics of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, the performance test of laser source is carried out. The gas concentration detection methods of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> are studied by using the simulated open space. The results show that the system has good stability, and the standard deviation *S* of the measured signal under N<sub>2</sub> background is only 0.156% of the average value. There is a good linear relationship between ring-down time and concentration. *R*<sup>2</sup> of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> is 0.998 32, *R*<sup>2</sup> of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> is 0.994 72. The results of the inversion calculation show that the maximum relative errors of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> are 3.215% and 4.72%. The maximum absolute errors are 16.86 μL/L and 12.74 μL/L. The research proves that the method has good measurement accuracy.

**Keywords:** lithium iron phosphate battery; open optical path fiber loop ring-down spectroscopy (FLRDS); combustible gas; on-line monitoring; simulated open space; gas concentration detection

(编辑 方晶)