

锂离子电池安全性研究进展

王爽[✉], 杜志明, 张泽林, 韩志跃

北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081

✉ 通信作者, E-mail: 2120160296@bit.edu.cn

摘要 综述了近年来电解液的热稳定性影响因素、热失控过程及产物成分、单体及电池组燃爆安全性、灭火措施的研究进展。指出电解液的热稳定性受锂盐和有机溶剂的共同影响,当电池内部温度达到 120 ℃ 左右时放热反应开始出现,在热量持续积累的情况下热失控将自发进行,同时产生氢气和烷烃类具有燃烧爆炸危险的气体产物。与二氧化碳和干粉类灭火剂相比,七氟丙烷和水的灭火效果较好。最后对锂离子电池的应用前景做了展望,提出了不同滥用条件下的热失控过程、热失控产物生成机理,指出开发新型电解液和寻求高效灭火介质是今后研究的方向。

关键词 锂离子电池; 安全性; 分解产物; 热失控; 灭火措施

分类号 X913.4; TM911.3

Research progress on safety of lithium-ion batteries

WANG Shuang[✉], DU Zhi-ming, ZHANG Ze-lin, HAN Zhi-yue

State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

✉ Corresponding author, E-mail: 2120160296@bit.edu.cn

ABSTRACT Lithium-ion batteries, now widely used in many fields, have a long cycle life, low self-discharge rate, high capacity and energy efficiency, no memory effect, and are environment-friendly. While enhancing everyday life, this new energy source comes with a number of serious safety risks. Due to the wide variety of battery materials used, the performance and safety features of these batteries also vary greatly. Capacity degradation and thermal runaway occur under extreme conditions such as high temperatures and over-charging, thus limiting their further promotion and use. With the large-scale application of the lithium-ion battery, the number of safety-related incidents have shown an increasing trend each year. To date, research on the safety of this battery has made great progress, especially with respect to thermal decomposition of the electrolyte and electrode materials. This paper reviews the factors influencing the thermal stability of the electrolyte, the thermal runaway process as it relates to the product composition, and the monomer and battery-pack safety and fire-extinguishing measures. It is found that the thermal stability of the electrolyte is affected by both the lithium salt and the organic solvent. When the internal temperature of the battery reaches about 120 ℃, an exothermic reaction begins to appear. Thermal runaway will spontaneously proceed with the continuous accumulation of heat, and at the same time, hydrogen and alkane gas products are produced that have combustion and explosion risks. Compared with carbon dioxide and dry powder fire extinguishing agents, the fire-extinguishing effect of heptafluoropropane and water is better. Lastly, the paper considers the application prospects of the lithium-ion battery and describes the directions of future research, including the thermal runaway process under the different abuse conditions, the product formation mechanism of the thermal runaway, the development of a new electrolyte, and the search for a high-efficiency fire-extinguishing medium.

KEY WORDS lithium-ion battery; safety; breakdown product; thermal runaway; fire-extinguishing measure

锂离子电池作为一种新能源自1991年开始商业化应用以来,以其独有的特性(高电压、高比能量、长循环寿命和环境友好等)极大的改变了人们的生产和生活. 近期各车企乃至各国纷纷制定禁售燃油车时间表,此举将翻开锂离子电池应用的新篇章. 然而,由于锂离子电池固有的安全性问题,使得其在储能领域大规模应用遇到了瓶颈. 近年来,三星note7、iphone 电池爆炸及特斯拉等品牌电动汽车、波音787 锂离子电池起火事件时有发生^[1-2],解决锂离子电池安全问题迫在眉睫.

锂离子电池是通过锂离子在正负极之间的嵌入和脱出来提供电能的,其主要由四个部分组成:正极、负极、隔膜、电解液. 正极材料主要是含锂的过渡金属氧化物,包括层状结构 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 和尖晶石结构的 LiMn_2O_4 以及橄榄石结构 LiFePO_4 等^[3-6]. 在滥用条件下电池内部积聚大量的热,导致正极材料分解,产生可燃物质诱发一系列不可控放热化学反应,生成可燃物质的种类取决于材料的成分组成. 国内电动汽车市场上应用最广泛的正极材料是 LiFePO_4 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 三元材料, LiFePO_4 具有很好的耐高温性能和循环性能,三元材料耐低温性能优异,比能量和比功率更大. 负极材料主要分为碳基负极材料和非碳基负极材料^[7]. 碳基负极材料主要有天然石墨^[8]、硅基、锡基材料^[7,9]、碳纳米材料^[10]等,非碳基负极材料主要为钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[11]、氮化物、纳米氧化物^[7]等. 在碳基材料中碳纳米材料由于可以提高电池的容量、循环性能和结构完整性而具有广阔的应用前景,钛酸锂材料循环性能优异、晶体结构稳定,在充放电初期不会形成固体电解质界面膜(SEI),固体电解质界面膜一般在电池热失控过程中最先分解放热,因此,其在避免过放过程中锂枝晶产生的同时减少了产热量,安全性更高. 隔膜材料由聚烯烃高聚物制成,其可以理解为一层保护膜,当温度高于材料熔点时隔膜将会发生闭孔阻止锂离子定向移动,防止热失控发生,由于耐热性能有限^[12],当温度进一步升高时隔膜会破裂失去保护作用,使得正负极接触导致热失控发生. 电解液是由烷基碳酸酯类有机溶剂和电解质锂盐组成的有机液体电解质^[7,12],电解液成分组成是十分复杂多样的,在不同温度梯度的影响下,复杂的放热化学反应将会发生,为了提高电池的安全性,对电解液成分进行改进研究具有重要意义,例如添加新型阻燃剂等. 目前,锂离子电池安全性问题已经引起了国内外学者的广泛关注. 本文从电解液热稳定性、热失控演变过程及

燃爆安全性、热失控产物种类、灭火措施四个方面并结合作者对热失控过程的研究情况,详细介绍了锂离子电池安全性研究进展.

1 锂离子电池热失控危险性

锂离子电池的主要产热来源于电解液,以中国科学技术大学、美国汽车工程师学会、日本汽车研究机构等单位为代表的国内外学者对电解液的热稳定性做了大量研究. 解决电池安全问题,必须秉持本质安全化的原则,从正负极材料和电解液成分入手,探讨如何对成分进行改进以提高电池的安全性能,同时要保证安全性与经济效益的平衡. 由于在高温的作用下电解液会发生一系列放热化学反应导致电池的不可逆热大量积累,为了防止热失控的传播,设置阻断安全事故发生的手段尤为重要,如电池箱单体电池间的隔热材料和冷却措施等,还要考虑一旦发生火灾爆炸事故,如何扑救将损失减小到最低,即要有相应的灭火措施. 为了更深入的认识热失控危险性,电解液及电极体系的热稳定性、热失控过程及大容量电池燃爆特性、热失控产物种类将在接下来的内容中具体分析.

1.1 电解液热稳定性分析

电解液的热稳定性受烷基碳酸酯类有机溶剂和锂盐的共同影响,为了使电池性能最佳,烷基碳酸酯类有机溶剂必须满足工作温度范围宽,导电率高的特点. 常用的有机溶剂主要为环状碳酸酯化合物,如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)和链状碳酸酯(如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)). 锂盐主要为六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)等^[7,13],电解质锂盐必须满足热稳定性好、离子导电率高、溶解性好等特点.

电解液体系的热稳定性主要受所处环境条件的影响,是复杂多变的. 锂盐自身的热稳定性与其电解液的热稳定性不同,其组成的电解液的热危险性比未加锂盐的混合有机溶剂要大. 基于C80微量量热仪分析得到四种锂盐在氩气环境下的热稳定性排序为: $\text{LiTFSI} < \text{LiPF}_6 < \text{LiBOB} < \text{LiBF}_4$ ^[13]. 对于电解液单独存在时的热稳定性,中科大和日本九州大学相关学者^[14-16]进行了研究,电解质锂盐为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$,有机溶剂为不同烷基碳酸酯化合物的组合. 通过对热释放速率进行测量,发现基于EC/DEC混合体系电解液的点火时间更短, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ 电解液出现放热峰值时的温度比DEC基电解液高 $15 \sim 20^\circ\text{C}$,基于EC/DEC混合体系

电解液的热稳定性较差. 与普通烃类相比, 电解液的汽化热较高, 燃烧热较低.

当电极材料与电解液共存时, 其共存体系的热稳定性与两者的成分组成和质量配比有关, Fu 等^[16]和 Wang 等^[17]基于 C80 分析了 LiCoO_2 电极与电解液共存体系的热稳定性, 得出环状溶剂比链状溶剂的热稳定性更高的结论, 链状溶剂在共存体系下反应活性排序为: $\text{DMC} > \text{EMC} > \text{DEC}$. 电极与电解液的质量比会对反应产热有影响^[18-19], 利用加速量热仪 (ARC) 对不同质量比的 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 电极与电解液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$) 体系产热进行分析, 将数据整理成表 1 可知, 随着 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 电极比例的减小反应产热平均值 \bar{h} 出现下降趋势, 表中 h 表示反应产热. 这是因为一定量的电极材料氧化能力是有限的, 当电解液质量增加时过剩的电解液不足以被氧化, 且锂盐量的增加会使得整体的反应产热减小. 当碳电极的比表面积变化范围为 $0.4 \sim 9.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 相应的 ARC 自加热起始温度与峰值的差值为 $8 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$, 且比表面积越大共存体系反应速率越快, 最大比表面积电极反应速率比最小比表面积电极高了两个数量级^[19]. 因此可以通过合理控制电极材料与电解液的质量比和碳电极的比表面积来提高电解液体系的热稳定性.

表 1 不同质量比的电极与电解液体系反应产热数据^[18-19]

Table 1 Data of reaction produced heat of electrode and electrolytic liquid in different mass ratios

质量比	电解液 质量/g	$\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 质量/g	h/J	\bar{h}/J
1:1	0.1045	0.099	60.300	52.047
	0.0992	0.100	55.278	
	0.1003	0.100	46.480	
	0.0968	0.100	46.130	
2:1	0.2035	0.101	54.940	50.048
	0.2013	0.101	47.386	
	0.2044	0.098	49.140	
	0.2964	0.102	48.05	
3:1	0.3034	0.099	38.72	48.710
	0.3037	0.100	53.35	
	0.2970	0.100	54.72	

1.2 热失控过程及燃爆安全性

锂离子电池热失控是指其在滥用条件下 (加热、过充、短路、穿刺、挤压等) 电池内部发生不可控的放热化学反应, 导致内部温度升高, 压力增加, 喷射有机电解液及分解产物的过程. 目前对热失控过

程的研究主要集中在加热和过充两个方面, 对短路、穿刺、挤压的相关研究较少, 还需进一步分析. 其中过充诱发热失控的机理较为复杂, 至今仍没有十分清晰的理论解释, 争议较大. 根据文献^[20-21]可知, 电池内部的化学反应是十分复杂的, 随着电池材料的成分组成和化学性质的变化而变化, 热失控的发生必然伴随着温度的急剧升高. 整体的热失控过程可以进行如下描述 (图 1): 由于加热或短路等滥用行为使得电池内部温度升高, 温度达到 $90 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 固体电解质界面膜 (SEI) 分解放热, 此时嵌锂碳负极 Li_xC_6 开始与电解液发生放热反应. 温度达到 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 时电池内部的隔膜将会发生闭孔, 随着温度的继续升高, $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 时隔膜将发生熔化失去分隔正负极功能, 使得三者相互接触造成电池内部短路. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右时锂盐 LiPF_6 与有机溶剂发生放热反应, $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右时 Li_xC_6 与氟化黏结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 发生放热反应, 此阶段产热最多可达到 $1500 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出温度快速升高的过程. 随着热量的积累, 电解液将会与正极材料反应, 同时正极材料将分解, 在温度达到 $300 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Li}_{0.3}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 将会与电解液发生放热反应并产生 O_2 , O_2 的产生会加剧内部的放热反应. 当温度达到 $660 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 电极上的铝将会达到熔点. 由过充所引发的热失控过程不同于其他滥用条件, 其主要是负极上的锂枝晶沉积过多, 与电解液发生化学反应放出大量热来诱发热失控的^[12,20].

热失控喷射出的电解液及分解产物, 在外部点火源或点火能量的作用下, 将会发生燃烧或爆炸. 对于由加热诱发的热失控过程, 随着电池荷电状态 (state of charge, SOC) 增加^[22] (SOC 定义为某一时刻电池可用电荷量与满充状态下可用电荷量的比值), 热失控发生的起始温度减小, 电池表面温度随着外界温度的增加而增加^[23-24]. 在相同 SOC 状态下 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的热稳定性要高于 LiCoO_2 , 这可能是 LiCoO_2 正极材料分解释放出了更多氧气的结果. 对于采用过充诱发电池热失控的情况, 电池温升主要受充电倍率大小的影响, 而与外界初始环境温度无关^[24], 2015 年单明新等^[25]和郑葳^[26]采用 2C~5C 充电倍率对 10 Ah 三元材料锂离子电池进行过充 (C 表示充放电倍率, 其含义为充放电电流为电池额定容量的倍数, 此处 2C 代表充电电流为 20 A), 燃烧过程中形成了两次射流火焰. 单体和成组电池的最高温度在几何中心且充电倍率越大表面温差越大^[27], 在 2C 充电倍率条件下, 距电池爆炸裂口方向 15 cm 处爆炸产生的压力约为 0.03

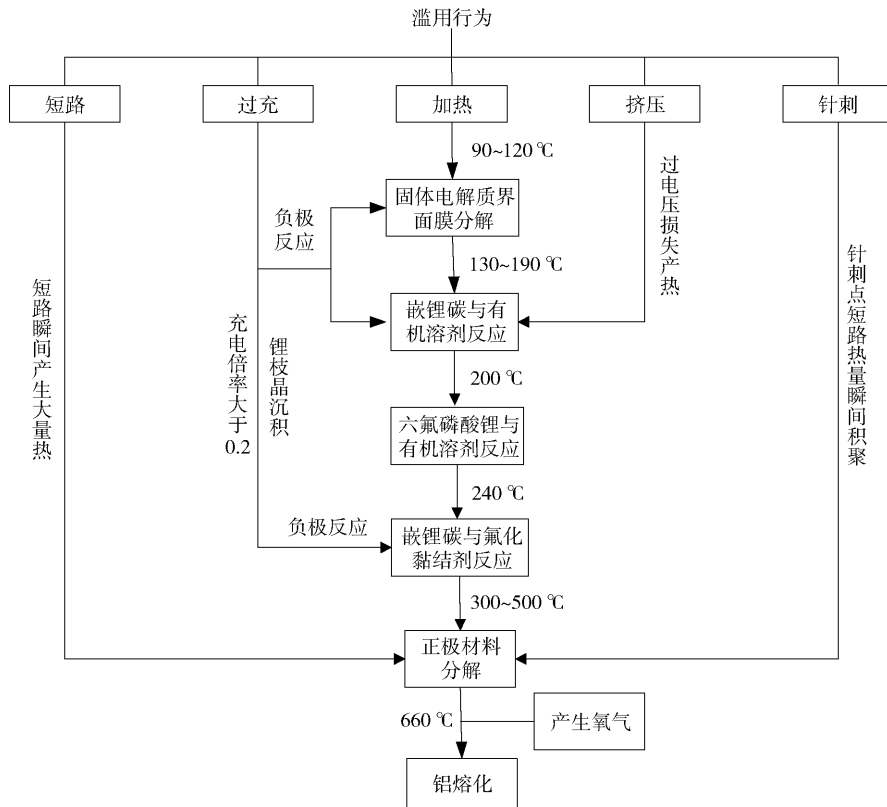


图 1 不同滥用行为下热失控过程^[12,20-21]

Fig. 1 Process of thermal runaway under different abuse behaviors

MPa. 2005 年 Ohsaki 等^[28]对 650 mA·h LiCoO₂ 电池开展了 1C 充电倍率恒流充电,对电压和电流的变化进行了研究,发现前 50 min 温度变化较为缓慢,电压逐渐升高,当温度进入快速增长期的时候,电压急剧升高到设置的最大电压 7.5 V 且电流开始下降,此时温度达到峰值 110 °C 左右,之后温度开始下降电压保持不变.

作者也开展了 20 A·h LiFePO₄/C 单体电池 1 kW 恒功率加热和过充研究,以 3.323 V 电池 (SOC 为 70%) 数据为例,两种诱发方式均可以使单体电池发生两次热失控,首次热失控火焰演变过程分为扩散射流火焰、稳定燃烧的湍流火焰、火焰衰退三个阶段 (图 2,图中的时间表示加热持续的时间). 质量随时间变化过程中数据在热失控发生时出现向上的跳跃 (图 3),这是由于喷射出的白色烟雾对电池产生的反作用力作用在天平上,使得天平示数增加的原因. 第二次热失控过程的失重明显大于第一次热失控,表明第二次热失控过程中电池内部的化学反应被完全激发,出现不可控的态势,因此,此阶段危险性最大. 当以 2C 充电倍率过充时,两次热失控发生的时刻远远小于加热诱发的热失控 (表 2),由此可知过充比加热更加危险,其电压和电流随时间变化曲线 (图 4) 与前人描述基本一致 (T 为热失控

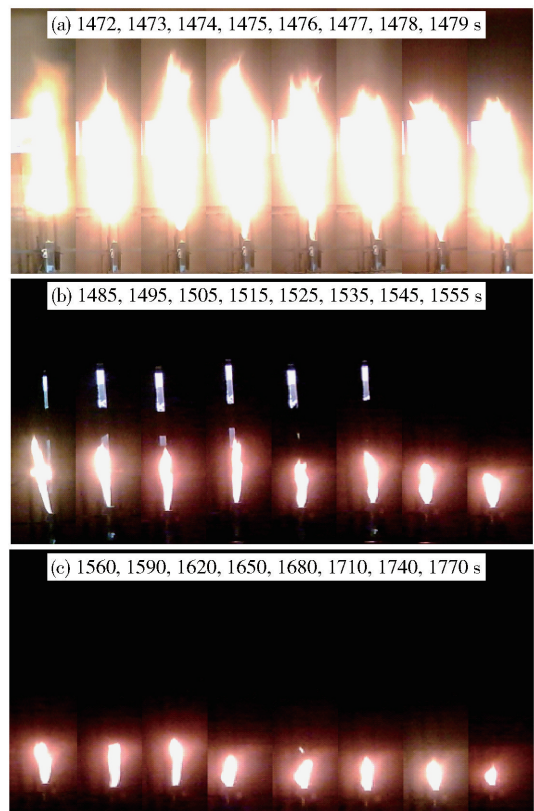


图 2 火焰形态演变过程. (a) 扩散射流火焰; (b) 湍流火焰; (c) 火焰衰退

Fig. 2 Evolution of flame morphology: (a) diffusion jet flame; (b) turbulent flame; (c) flame recession

时刻)。

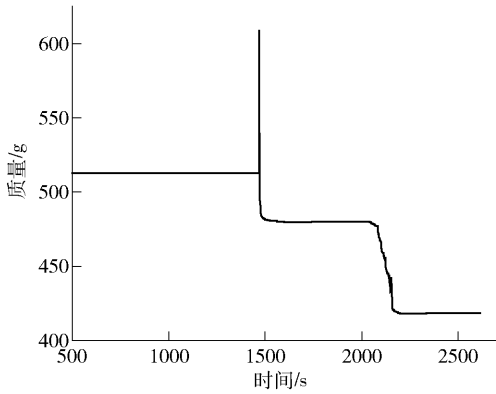


图3 3.323 V 电池质量随时间变化曲线

Fig.3 Change of quality data vs time of 3.323 V battery

表2 3.323 V 加热和过充热失控数据

Table 2 Data of thermal runaway under heating and overcharge in the stage of 3.323 V

诱发方式	热失控次数	首次热失控时刻/s	二次热失控时刻/s	失重/g	电解液质量/g
加热	2	1469	2101	94.5	100
2C 过充	2	439	680	98.7	

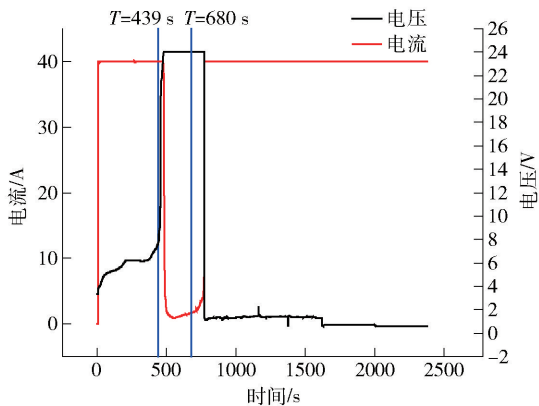


图4 3.323 V 电池电压和电流随时间变化曲线

Fig.4 Voltage and current curve vs time of 3.323 V battery

针刺引发的热失控主要是由电池发生内短路,短时间内积聚了大量的热使得电池内部发生不可控的化学放热反应导致的. 针刺实验主要研究针刺位置、针刺速率、荷电状态、电池容量对电池安全性的影响. 2015 年清华大学 Feng 等^[29]通过开展 25 A·h 三元材料电池组针刺实验对电池热失控传播机理进行了研究,结果表明经受针刺的电池内部中心温度范围为 764 ~ 862 °C,相邻电池相应温度范围为 873 ~ 930 °C. 热量传递主要通过电池外壳、电极和电池上方的火焰三种途径,通过电极传递的热量只有通过电池外壳传递热量的 10%,且首次热失控电池产热的 12% 即可使得相邻电池发生热失控. 2017 年金标等^[30]发现无论连接方式、穿刺位置如何,电池表面极耳处温度最高,可达 442.5 °C. LiFePO₄ 单体电池穿刺前后的开路电压和质量变化约为 14%,没有发生起火爆炸,仅出现了大量的白色烟雾.

比较不同种类电池的安全性,对于电池在电动汽车市场的大规模应用具有推动作用,目前磷酸铁锂和三元材料电池具有较大的竞争力和较好的安全性. 对比分析不同 SOC 状态下 50 A·h LiFePO₄/C(5 个 10 A·h 并联)和 50 A·h LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂/Li₄Ti₅O₁₂ 的燃烧特性及火灾危险性^[17,31-32],得出表 3 数据. 综合来看磷酸铁锂(LFP)的安全性要优于镍钴锰酸锂三元材料(NCM)电池,NCM 在热失控发生时会发生自燃且正极的失控时刻温度要低于相应 SOC 状态下的 LFP,表明 NCM 易于发生热失控. 此外 NCM 的燃烧持续时间较长,热释放速率(HRR)峰值对应时刻较短证明其放热速率更快,火灾危险性更大. 一般来说电池在运输过程中 SOC 状态为 50%,这是因为电池安全性与 SOC 成正比,相关文献^[33-34]探讨了海拔高度对电池安全性的影响,发现热释放速率与 SOC 值成正比与海拔高度成反比.

表3 LFP 与 NCM 安全性对比^[31-32]

Table 3 Comparison between LFP and NCM in security

电池种类	荷电状态/%	是否发生自燃	着火时刻/s	燃烧持续时间/s	热释放速率峰值/kW	热释放速率峰值对应时刻/s	质量损失分数/%	热失控发生时正极温度/°C	射流火焰次数	最高火焰温度/°C
LiNi _x Co _y Mn _{1-x-y} O ₂ / Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	100	否	1465	568			28.96	121	2	747.0
	50	是	3900	1093	39.7	1456	14.67	119	1	723.1
	0		4629	2880			13.01	112	0	837.3
LiFePO ₄ /C	100		1506	591			24.2	176	3	1500
	50	否	1538	629	49.4	1760	20.4	178	3	939
	0		1591	1710			17.6	184	2	1091

通过大尺寸燃烧试验模拟真实火场电动汽车燃烧情况,国外研究人员走在了前列. 2012 年 Mat-

sumura 等^[35]开展了丰田普锐斯型号混合动力汽车燃烧的温度特性研究,将电池包内电池移除. 利用

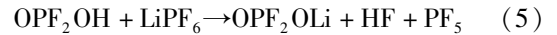
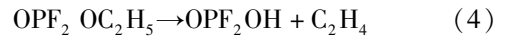
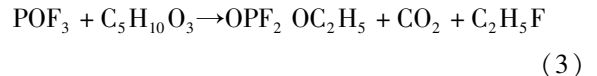
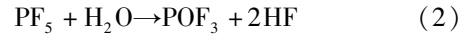
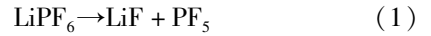
布置在电池包正下方的油池火引燃汽车,电池包附近的温度最高可达 800 ~ 1000 °C. 2014 年日本汽车研究中心 Takahashi 等^[36]进行了电动汽车与汽油车燃烧特性对比分析,采用丙烷燃烧器在车尾右侧轮胎处引燃(持续燃烧 60 s),发现汽油车燃烧的最高温度为 891 °C,出现在驾驶舱的中心区域,100 min 后燃烧结束. 8 kW·h 电动汽车燃烧的最高温度为 782 °C,出现在电池包正上方,100 min 燃烧结束后又在 150 min 时出现复燃现象. 电动汽车燃烧的温度特性与汽油车的不同之处在于,其火焰熄灭后还会保持一段时间的高温,并存在复燃的可能.

综上所述,热失控发生的根本原因是体系散热速率与产热速率的不平衡,阻断热失控的发生必须减少电池内部的产热同时在外设置相应的冷却措施. 过充诱发热失控的火灾危险性较大,还需对其机理进行深入的分析,此外进一步开展短路、针刺、挤压等诱发热失控研究也是十分必要的. LFP 与 NCM 等电池相比在针刺和加热滥用行为下表现出了较高的安全性,因此,今后的研究工作应该集中在如何改善 LFP 的能量密度和低温性能,如何提高 NCM 的耐高温性能两方面. 在滥用条件下锂离子电池具有发生多次热失控的特点,其燃烧时间较长,火焰温度较高,相应状态下的电动汽车火灾事故,将会长时间保持高温状态并存在复燃可能,这将给灭火救援工作带来极大挑战.

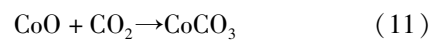
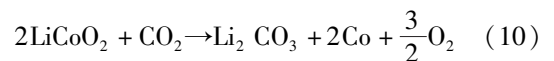
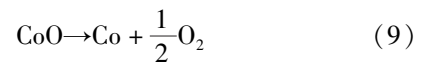
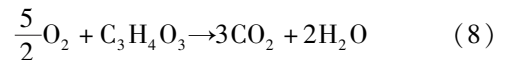
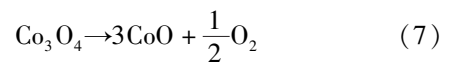
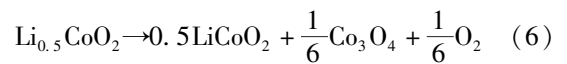
1.3 热失控产物

锂离子电池之所以能够发生燃烧或爆炸,其诱因是电解液及其分解产物的可燃性,对热失控产物的研究主要集中在单一电解液热分解产物、电解液与电极共存体系热分解产物和单体电池热失控气体产物爆炸危险性分析三个方面. 对单一电解液热分解产物的研究,主要是探讨不同种类有机溶剂对热分解产物的影响. LiPF_6 在温度高于 107 °C 时会直接分解成 LiF 固体和 PF_5 气体,在水的作用下其分解温度会更低,直接生成 POF_3 和 HF ^[37-38],当 LiPF_6 的浓度或有机溶剂发生改变时,例如电解液组成分别为 0.4 mol·L⁻¹ LiPF_6 /DME、1 mol·L⁻¹ LiPF_6 /DMC、0.4 mol·L⁻¹ LiPF_6 /DMC 时,经丙烷燃烧器燃烧生成的气体产物 HF/POF_3 比值介于 8 ~ 53 之间^[39]. 此外,文献[40-41]也报道了电池燃烧会产生 HF 气体,且 7 A·h LiFePO_4 单体电池 HF 气体产量要大于 14 A·h NMC 单体电池. 对于有机溶剂为不同比例烷基碳酸酯组成的情况,2005 年 Campion 等^[42]作了具体分析,其中电解质锂盐为 LiPF_6 ,有机溶剂分别为 DEC、EC、1:1 EC/DMC、1:1:1 EC/DMC/DEC. 通过

气相色谱仪等仪器分析得出产物主要有二氧化碳(CO_2)、乙烯(C_2H_4)、二烷基(R_2O)、烷基氟化物(RF)、氟氧化磷(OPF_3)、氟磷酸盐[OPF_2OR 、 $\text{OPF}(\text{OR})_2$]、氟磷酸[OPF_2OH 、 $\text{OPF}(\text{OH})_2$]等. 以 1 mol·L⁻¹ LiPF_6 /DEC 电解液为例,其在高温下的热分解产物可以通过以下化学反应式来描述:



当电极材料参与到电解液的热分解反应中时,会引起电极材料的分解,改变电解液的热分解速率和产物. 例如当温度达到 130 °C 时, $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 电极开始与电解液发生放热反应,当增加电解质 LiPF_6 的浓度时正极材料与电解液的反应速率会变慢. 温度达到 150 ~ 50 °C 之间时 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 电极开始分解并生成 O_2 ,在电解质 LiPF_6 的作用下会有 CoO 的生成,同时 O_2 会与溶剂 EC 反应生成 CO_2 和 H_2O . 如果电解质的量充足且处于大于 250 °C 的高温时,产物中将会有 Co 金属生成, CoCO_3 将会在冷却过程中产生,具体如下^[43]:



单体电池热失控气体产物主要有 H_2 、 CO_2 、 CO 和烃类物质(烷烃、烯烃等),其中 H_2 和烃类物质占比较大^[44-45],不同种类的单体及成组电池燃烧产生气体种类存在差异,SOC 状态会对气体产量产生影响^[40,45]. 对于 HF 气体而言,低 SOC 状态下的磷酸铁锂产量较高且高于相应状态下的钴酸锂产量,由表 4 数据可以推断出 10 kW·h 磷酸铁锂电池组在燃烧过程中将会产生 560 ~ 1200 g HF 气体. 2014 年 Somandepalli 等^[45]利用 20 L 球形燃烧室对不同 SOC 状态下 2.1 A·h 钴酸锂成组电池进行热失控产物气体爆炸危险性分析,研究发现可燃气体的爆炸最大超压介于 0.71 ~ 0.77 MPa 之间,爆炸指数大于甲烷

和丙烷, 小于乙烷和氢气。

表 4 不同 SOC 状态下 HF 气体产量^[40-41]

Table 4 Production of HF in different SOC

电池种类	电池容量/(A·h)	SOC/%	HF/(mg·W·h ⁻¹)
磷酸铁锂电池组	35.0	100	56
		50	120
		0	100
钴酸锂电池组	33.6	100	15

由以上分析可知, 电解质锂盐中含有 F 元素会使得电池热失控产生具有腐蚀性的 HF 气体, 气体产量主要受电池种类和 SOC 状态影响。热失控气体产物中主要是 H₂ 和烷烃类具有燃烧和爆炸危险性的物质, 因此, 对不同种类电池热失控气体产物进行分析具有重要的意义, 对其爆炸极限及破坏性进行研究将成为日后的研究方向。

2 灭火措施

提高锂离子电池安全性, 必须从内部安全措施和外部安全措施两方面入手。比如开发新型阻燃电解液^[46-47]、在单体电池周围设置矩形冷却通道^[48]等, 可以降低电池内部的产热, 阻止热失控的传播, 从本质安全的角度来讲, 设置电池箱的快速拆卸式结构, 将为阻断火灾蔓延提供有效的解决方式。锂离子电池火灾由于具有复燃性, 对于成组电池而言, 其灭火救援工作是十分艰难的。目前可以扑灭锂离子电池火灾的灭火剂主要有二氧化碳、ABC 干粉、水成膜泡沫、细水雾等^[49-50], 当施加细水雾进行灭火时, HF 气体产物的产率将会提高 35% 左右, 产物生成量并无明显改变^[51]。

此外对于其他种类灭火剂灭火效果的研究, 也有文献报道, 2015 年胡祺威^[52]研究发现, 对于三元材料锂离子电池, 液氮可以降低爆炸单体的温度, 减小其向周围电池的热量传递, 并且液氮产生的低温、惰性气氛可以瞬间熄灭火焰。2016 年 Wang 等^[53]对七氟丙烷灭火剂扑灭钛酸锂电池灭火效果进行了研究, 对于 SOC 为 100% 的 50 A·h 单体电池, 由于首次灭火后出现了复燃现象, 直到 25 s 才完全熄灭, 灭火剂用量为 2.57 kg。因此, 七氟丙烷灭火剂在使用过程中应长时间持续喷射, 以达到最好的灭火效果。由于水的冷却效果比较好, 国外目前以水作为扑灭锂离子电池火灾的最佳灭火介质, 但也存在潜在的危险, 2015 年 Blum 和 Long^[54]开展了两种能量电池组灭火研究, 研究发现 4.4 kW·h 电池组灭火最多需要 4013 L 的水而 16 kW·h 电池组灭火最多需要

9987 L 的水。可知随着电池组能量的增加, 用水量也急剧增加, 另外灭火后还存在产生氯化物和氟化物的危险, 如式(2)所述。

确定灭火效率最高的灭火介质对提高电池安全性具有重要意义, 2015 年 Rao 等^[55]开展了 100 A·h LiFePO₄ 单体电池灭火研究, 对二氧化碳、超细干粉、七氟丙烷三种灭火剂的灭火效果进行了比较。当用二氧化碳进行灭火时, 燃烧箱内温度开始下降, 5 min 之后温度上升出现了复燃现象。施加七氟丙烷灭火剂时, 温度迅速下降且在 10 min 后达到了室温, 没有出现复燃现象。超细干粉灭火剂的降温效果较差, 喷射灭火剂后温度下降缓慢且一直保持在 90 °C 左右, 存在复燃的可能。三种灭火剂中七氟丙烷的灭火效果最好, 二氧化碳次之, 超细干粉最差, 这是由于七氟丙烷和二氧化碳的冷却效果较好且七氟丙烷在火焰中发生热分解生成的碳氟化合物可以阻断燃烧链, 二氧化碳主要是窒息作用, 一旦氧气量充足就有发生复燃的可能, 超细干粉基本不具备降温作用, 只能暂时熄灭火焰并不能阻断电池热失控的发生和发展。

灭火剂的冷却效果越好其防止电池发生复燃的能力越强, 但是由于电池的种类较多, 安全性存在差异, 目前并没有一种适用于所有种类电池火灾的最佳灭火剂。锂离子电池热失控发生一段时间后将演变成不可控的过程, 持续放出大量的热, 因此, 第一时间发现火情, 准确及时的灭火是至关重要的。电动汽车发生火灾引起电池的燃烧后果是难以想象的, 寻求一种灭火后无环境污染、冷却效果好的灭火剂扑灭电池初期火灾具有重要意义。

3 结论与展望

锂离子电池具有能量密度高、环境友好、便携等特点, 其在手机、电动汽车等储能领域有很好的应用前景。热失控的发生将会引起燃烧或爆炸, 一般来说, 热失控发生时电池内部最高温度大约在 800 °C 左右, 火焰最高温度大约在 1000 ~ 1500 °C 左右。当发生火灾时虽然传统的灭火剂可以暂时扑灭明火, 但电池还会保持一段时间高温并有复燃的可能, 水的冷却效果比较好, 但是在灭火过程中使用量是十分巨大的, 同时会造成环境污染等问题。目前对电池安全性的研究主要体现在电解液的热分解相关方面, 对热失控过程、气体产物的成分和生成机理还需继续深入分析。在灭火措施方面的研究相对来说比较少, 且还没有研发出既经济方便又高效实用的灭火介质。日后的研究工作应该集中在以下几个方

面:(1)深入探讨不同种类电池在不同滥用条件下的热失控机理;(2)对不同种类电池的热失控产物成分进行分析,同时确定可燃物质的爆炸危险性;(3)开发高效安全型电解液和阻燃剂,减少热失控电解液产热量;(4)深入开展锂离子电池灭火试验研究,寻求最优灭火介质以便早日解决灭火问题。

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] Rao Z H, Wang S F. A review of power battery thermal energy management. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2011, 15(9): 4554
- [3] Sun Y X, Zhou Y, Shen Y, et al. Lithium rich ternary cathode materials for dynamical type lithium ion battery. *Chem Bull*, 2017, 80(1): 34
(孙艳霞, 周园, 申月, 等. 动力型锂离子电池富锂三元正极材料研究进展. 化学通报, 2017, 80(1): 34)
- [4] Qu B, Zhang B, Zheng S N, et al. Progress of four types of cathode materials for lithium-ion batteries. *Chin J Power Sources*, 2016, 40(7): 1515
(瞿波, 张冰, 郑胜男, 等. 四大类锂离子电池正极材料进展. 电源技术, 2016, 40(7): 1515)
- [5] Wang Y P, Hu S W, Cao F. Research prospect of cathode materials for lithium ion battery. *Chin J Power Sources*, 2017, 41(4): 638
(王亚平, 胡淑婉, 曹峰. 锂离子电池正极材料研究进展. 电源技术, 2017, 41(4): 638)
- [6] Fergus J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195(4): 939
- [7] Wu Y P, Yuan X Y, Dong C, et al. *Lithium Ion Battery—Application and Practice*. 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2012
(吴宇平, 袁翔云, 董超, 等. 锂离子电池——应用与实践. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2012)
- [8] Kucinskis G, Bajars G, Kleperis J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: a review. *J Power Sources*, 2013, 240: 66
- [9] Herrmann M. Packaging-materials review. *AIP Conference Proc*, 2014, 1597(1): 121
- [10] De las Casas C, Li W Z. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *J Power Sources*, 2012, 208: 74
- [11] Cheng Y, Zhao X C, Chen H Y, et al. Research progress in lithium titanate based anode materials for lithium ion batteries. *Mod Chem Eng*, 2017, 37(5): 21
(程禹, 赵晓冲, 陈慧媛, 等. 钛酸锂基锂离子电池负极材料的研究进展. 现代化工, 2017, 37(5): 21)
- [12] Gianfranco P. *Lithium Ion Battery—Advances and Applications*. Beijing: Chemical Industry Press, 2017
(詹弗兰科·皮斯托亚. 锂离子电池技术研究进展与应用. 北京: 化学工业出版社, 2017)
- [13] Ping P. *Lithium Ion Battery Thermal Runaway and Fire Risk Analysis and the Development on the Safer Battery System* [Dissertation]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014
(平平. 锂离子电池热失控与火灾危险性分析及高安全性电池体系研究[学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014)
- [14] Zhang W X, Chen X, Chen Q P, et al. Combustion calorimetry of carbonate electrolytes used in lithium ion batteries. *J Fire Sci*, 2015, 33(1): 22
- [15] Kawamura T, Kimura A, Egashira M, et al. Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells. *J Power Sources*, 2002, 104(2): 260
- [16] Fu Y Y, Lu S, Shi L, et al. Combustion characteristics of electrolyte pool fires for lithium ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(9): A2022
- [17] Wang Q S, Sun J H, Chen X F, et al. Effects of solvents and salt on the thermal stability of charged LiCoO₂. *Mater Res Bull*, 2009, 44(3): 543
- [18] MacNeil D D, Dahn J R. The reaction of charged cathodes with nonaqueous solvents and electrolytes: I. Li_{0.5}CoO₂. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(11): A1205
- [19] MacNeil D D, Larcher D, Dahn J R. Comparison of the reactivity of various carbon electrode materials with electrolyte at elevated temperature. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(10): 3596
- [20] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power lithium-ion cells. *J Power Sources*, 2003, 113(1): 81
- [21] Biensan P, Simon B, Pèrès J P, et al. On safety of lithium-ion cells. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 906
- [22] Mendoza-Hernandez O S, Ishikawa H, Nishikawa Y, et al. Cathode material comparison of thermal runaway behavior of Li-ion cells at different state of charges including over charge. *J Power Sources*, 2015, 280: 499
- [23] Wang Q S, Zhao X J, Ye J N, et al. Thermal response of lithium-ion battery during charging and discharging under adiabatic conditions. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 124(1): 417
- [24] Sun Q J, Wang Q S, Zhao X J, et al. Numerical study on lithium titanate battery thermal response under adiabatic condition. *Energy Convers Manage*, 2015, 92: 184
- [25] Shan M X, Wang S C, Zhu Y L, et al. Study on the burst intensity of lithium-ion batteries due to overcharge. *J Saf Environ*, 2015, 15(5): 116
(单明新, 王松岑, 朱艳丽, 等. 锂离子电池过充爆炸强度试验研究. 安全与环境学报, 2015, 15(5): 116)
- [26] Zheng W. *Fire Risk and Thermal Analysis on the Overcharge Reaction of Lithium Ion Battery* [Dissertation]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015
(郑葳. 立方体锂离子电池过充危险性研究及其热模型分析[学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2015)
- [27] Chen M, Sun Q J, Li Y Q, et al. A thermal runaway simulation on a lithium titanate battery and the battery module. *Energies*, 2015, 8(1): 490
- [28] Ohsaki T, Kishi T, Kuboki T, et al. Overcharge reaction of lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2005, 146(1-2): 97

- [29] Feng X N, Sun J, Ouyang M G, et al. Characterization of penetration induced thermal runaway propagation process within a large format lithium ion battery module. *J Power Sources*, 2015, 275: 261
- [30] Jin B, Zhou M T, Liu F F, et al. Nail penetration test for lithium iron phosphate power Li-ion battery. *Battery*, 2017, 47(1): 23
(金标, 周明涛, 刘方方, 等. 磷酸铁锂动力锂离子电池穿刺实验. *电池*, 2017, 47(1): 23)
- [31] Ping P, Wang Q S, Huang P F, et al. Study of the fire behavior of high-energy lithium-ion batteries with full-scale burning test. *J Power Sources*, 2015, 285: 80
- [32] Huang P F, Wang Q S, Li K, et al. The combustion behavior of large scale lithium titanate battery. *Sci Rep*, 2015, 5: 7788-1
- [33] Chen M Y, Liu J H, Lin X, et al. Combustion characteristics of primary lithium battery at two altitudes. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 124(2): 865
- [34] Fu Y Y, Lu S, Li K Y, et al. An experimental study on burning behaviors of 18650 lithium ion batteries using a cone calorimeter. *J Power Sources*, 2015, 273: 216
- [35] Matsumura H, Itoh S, Matsushima K, et al. Temperature characteristics of a hybrid electric vehicle fire. *SAE Int J Alternative Powertrains*, 2012, 1(1): 195
- [36] Takahashi M, Takeuchi M, Maeda K, et al. Comparison of fires in lithium-ion battery vehicles and gasoline vehicles. *SAE Int J Passenger Cars-Electronic Electrical Syst*, 2014, 7(1): 213
- [37] Yang H, Shen X D. Dynamic TGA-FTIR studies on the thermal stability of lithium/graphite with electrolyte in lithium-ion cell. *J Power Sources*, 2007, 167(2): 515
- [38] Yang H, Zhuang G V, Ross Jr P N. Thermal stability of LiPF_6 salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF_6 . *J Power Sources*, 2006, 161(1): 573
- [39] Andersson P, Blomqvist P, Lorén A, et al. Using Fourier transform infrared spectroscopy to determine toxic gases in fires with lithium-ion batteries. *Fire Mater*, 2016, 40(8): 999
- [40] Larsson F, Andersson P, Blomqvist P, et al. Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests. *J Power Sources*, 2014, 271: 414
- [41] Sturk D, Hoffmann L, Ahlberg Tidblad A. Fire tests on E-vehicle battery cells and packs. *Traffic Injury Prevention*, 2015, 16 (Suppl 1): S159
- [42] Campion C L, Li W T, Lucht B L. Thermal decomposition of LiPF_6 -based electrolytes for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(12): A2327
- [43] MacNeil D D, Dahn J R. The reactions of $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ with non-aqueous solvents at elevated temperatures. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(7): A912
- [44] Abraham D P, Roth E P, Kostecki R, et al. Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells. *J Power Sources*, 2006, 161(1): 648
- [45] Somandepalli V, Marr K, Horn Q. Quantification of combustion hazards of thermal runaway failures in lithium-ion batteries. *SAE Int J Alternative Powertrains*, 2014, 3(1): 98
- [46] Feng L H, Wang Q S, Sun J H. Flame-retardant electrolyte to improve the thermal stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ battery. *Fire Saf Sci*, 2016, 25(2): 100
(冯丽华, 王青松, 孙金华. 阻燃电解液改善钛酸锂电池体系热稳定性研究. *火灾科学*, 2016, 25(2): 100)
- [47] 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
- [48] Xu J, Lan C J, Qiao Y, et al. Prevent thermal runaway of lithium-ion batteries with minichannel cooling. *Appl Therm Eng*, 2017, 110: 883
- [49] 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)
- [50] Qi H P. *Study on ULD Integrated Fire Extinguishing System for Lithium Batteries during Air Transportation* [Dissertation]. Tianjin: Civil Aviation University of China, 2015
(戚瀚鹏. 空运锂电池 ULD 集成灭火系统研究[学位论文]. 天津: 中国民航大学, 2015)
- [51] Larsson F, Andersson P, Blomqvist P, et al. Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires. *Sci Rep*, 2017, 7: 10018-1
- [52] Hu Q W. *Study on Lithium-Ion batteries thermal Runaway Propagation Characteristics and Blocking Techniques* [Dissertation]. Wuhan: China Ship Research and Development Academy, 2015
(胡棋威. 锂离子电池热失控传播特性及阻断技术研究[学位论文]. 武汉: 中国舰船研究院, 2015)
- [53] 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
- [54] Blum A, Long R T. Full-scale fire tests of electric drive vehicle batteries. *SAE Int J Passenger Cars-Mechanical Syst*, 2015, 8(2): 565
- [55] Rao H, Huang Z X, Zhang H, et al. Study of fire tests and fire safety measures on lithium ion battery used on ships // *International Conference on Transportation Information and Safety*. Wuhan, 2015: 865