

Analysis of the Main Factors Affecting the Safety of Lithium Ion Batteries

Haowen Liu

School of Chemical Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan Hubei
Email: 37549438@qq.com

Received: Aug. 20th, 2018; accepted: Aug. 31st, 2018; published: Sep. 7th, 2018

Abstract

Currently, safety issue is one of the bottlenecks in the development of lithium ion batteries from portable products to power batteries and large-scale energy storage technologies. This paper briefly introduces the influence of cathode, anode, cell separator, electrolyte and the use of battery on the safety of lithium-ion batteries. It is concluded that use and storage is a key factor in the accident of lithium ion battery.

Keywords

Lithium Ion Batteries, Safety, Influence Factors

浅析影响锂离子电池安全性的主要因素

刘浩文

中南民族大学化学材料科学学院, 湖北 武汉
Email: 37549438@qq.com

收稿日期: 2018年8月20日; 录用日期: 2018年8月31日; 发布日期: 2018年9月7日

摘 要

当前, 安全是锂离子电池从便携式产品向动力电池和大规模储能技术发展的瓶颈之一。本文从正极、负极、隔膜、电解质和电池使用方式五个方面简要介绍对锂离子电池安全性的影响, 总结出电池的使用方式和存放环境是引起锂离子电池发生事故的一个关键因素。

关键词

锂离子电池, 安全性, 影响因素

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

与传统二次电池相比, 锂离子电池具有能量高、重量轻、循环性能好、无记忆效应等优点, 因而自1991年首个商业锂离子电池诞生以来, 在短短十多年的时间内, 锂离子电池就占据了手机、照相机、剃须刀、手电筒和笔记本等便携式移动电子设备领域。近年来, 基于化石燃料的枯竭和环境污染, 科学家正努力将锂离子电池应用于汽车、航天器和智能电网。以我国为例, 截至2017年底, 动力电池装机总电量约24.65 GWh, 同比增长23%。2017年2月, 国务院多个部门联合发布《促进汽车动力电池产业发展行动方案》, 提出到2020年, 新型锂离子动力电池单体比能量超过300 瓦时/公斤; 到2025年, 单体比能量达500 瓦时/公斤。到2020年, 动力电池行业总产能超过1000 亿瓦时, 形成产销规模在400 亿瓦时以上、具有国际竞争力的龙头企业。然而, 所有这些雄心勃勃的目标, 都受阻于一个瓶颈: 电池的安全性。如韩国三星旗舰智能手机 Galaxy Note 7 在首次发布后短短一个多月, 发生三十多起因电池缺陷造成的爆炸和起火事故, 直接导致这款新手机停止生产, 损失惨重。我国民航局规定每名旅客手提携带锂离子电池的锂含量不得超过2 克, 锂离子电池的额定能量值不得超过100 Wh (瓦特小时)。那么一个应用如此广泛的设备, 如何产生这么大的危害呢? 在充电时, 锂离子从正极脱出, 经电解液穿过隔膜, 嵌入负极, 放电时则相反。因此, 本文从正极、负极、隔膜、电解液以及电池的使用方式五个角度出发, 对引起锂离子电池安全性的几个因素进行一个简要分析。

2. 正极

当前, 常见的正极主要包括 LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (三元化合物), 热力学稳定性和放热量顺序依次为 $\text{LiFePO}_4 > \text{LiMn}_2\text{O}_4 > \text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2 > \text{LiCoO}_2$ 。 LiCoO_2 和三元化合物热稳定性差, 放热量分别为 770 和 $570 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 的放热量 ($150/230 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$), 所以, LiFePO_4 是安全性最好的正极材料, 而三元化合物具有容量高, 成本低, 环境污染小, 可以大电流充放电等优势, 相比导电率小的 LiFePO_4 和容量低、循环性能差的 LiMn_2O_4 , 是最有希望大规模应用的正极材料[1]。然而三元化合物放热量高, 热稳定性差[2]。充电超过 4.4 V 时, Ni 和 Co 离子不再被氧化, 与之结合力不强的氧将失去, 发生析氧反应[3]。这些析出的以原子状态存在的“初生态氧”, 活泼性强, 与电解质、锂和碳的化合物反应放热, 进一步加剧电极的分解, 产生更多的氧气和热量, 形成高内压, 引发一系列链式反应, 温度升高, 超过电池设定的安全值, 就出现燃烧甚至爆炸等危险情况[4]。文献认为, 这些副反应产生的气体 90% 以上是氧气[5], 因此, 抑制析氧反应, 是改善三元化合物安全性能的一个关键。

3. 负极

锂离子电池最初以金属锂为负极, 即锂电池, 这类电池在过度放电时, 容易产生枝晶锂, 刺穿隔膜导致电池短路甚至起火爆炸, 因此, 目前商业锂离子电池负极材料一般采用碳材料代替金属锂, 如石墨,

炭微球, 软碳和硬碳, 从而将充放电过程中锂在负极表面的沉积和溶解转变为锂在碳颗粒中的嵌入和脱出。碳层的间距影响着锂离子扩散速率, 碳层间距越小, 锂离子扩散阻力越大, 极化越强, 在过度放电时, 电解液与嵌锂碳反应放热, 其中嵌锂人造石墨反应的放热速率明显高于嵌锂的焦碳、碳纤维和碳微球等的反应放热速率[6]。另外, 充放电过程中, 在负极表面生成固体的电解质膜(SEI), 在高温下受热分解放热量为 $257 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [7], 从而增加了负极的“燃烧”速度, 可以添加成膜添加剂或锂盐增加 SEI 膜的热稳定性。

4. 电解液

锂离子电池使用的电解液溶剂主要是碳酸二乙酯, 碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸甲基乙基酯和碳酸二甲酯等碳酸酯类有机化合物的混合物, 这些化合物容易分解和氧化, 着火点低, 遇火极易燃烧。其中线性碳酸酯能提高电池的充放电容量和循环寿命, 但是他们的闪点较低, 在较低的温度下即会闪燃, 潜藏着很大的安全问题。而且体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯/碳酸二乙酯分解电压依次为 4.25、5.1 和 4.35 V, 这些不同的分解电压也是影响电池安全性能差异的另外一个因素。所以, 选用高沸点、高闪点以及介电常数的环状碳酸酯, 或含有 S、N、F 等元素的有机溶剂, 是提高锂离子电池的安全性能一个途径。此外, 电解液中可以加入阻燃型添加剂, 在受热升温时释放出具有阻燃性能的自由基, 吸收因电池滥用产生的气体中的氢自由基或氢氧自由基, 从而阻止链式反应, 减少或避免有机电解液燃烧, 提高电池的安全性能[8]。

5. 隔膜

锂离子电池中的隔膜既需要避免正负极接触, 又不影响锂离子和电子扩散。因此, 前者对隔膜纸的厚度、热力学稳定性、绝缘性能及热闭合温度和熔融温度提出要求, 防止形成枝晶刺破隔膜, 产生危险[9]。高飞等采用锥形量热仪技术发现石墨和隔膜是影响电池燃烧行为的主要因素, 隔膜的不完全燃烧产生烟气的。作者采用层次分析法计算认为锂离子电池火灾的主要危险源是隔膜, 其次是负极、正极[10]。后者则需要隔膜具有合适的孔径、孔率和分布。一般孔径小于 10 nm 的, 孔率为 40%左右且分布均匀的隔膜纸, 具有优异的离子导电能力[6]。此外, 隔膜需要有足够的化学稳定性和抗穿刺能力, 以及高温条件下优良的自动关断保护功能。

6. 电池的使用

针对以上发生的电化学反应和热力学反应, 产生锂离子电池爆炸等热失控的严重后果, 因此在出厂前, 通过选择热稳定高的电极活性材料和电解质, 去除水分, 提高电池的密封性, 设计在 $120^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 的温度下熔化而切断电流的隔膜, 加装一旦电池内部压力达到设定值即可切断电流的电流断流装置和可逆的 PTC (Positive Temperature Coefficient)元件安全装置等等措施后, 发生事故的概率在 0.2~0.5 ppm 之间, 超过了品质管理方法“六西格玛”的管理极限[11]。然而, 锂离子电池的爆炸事故时有发生, 因此, 电池的使用方式也是导致危险的一个重要因素。首先是过度充电(过充)和过度放电(过放), 产生的热量不能及时散去, 将促进电池内部温度发生更多副反应, 引发更多热力学问题。如 120°C 时隔膜上的孔径会减小甚至闭合[12], 产生热传递的滞后效应, 进一步推动温度升高。 130°C 时, 负极表面的固体电解质膜会分解, 负极和电解液接触的面积增大, 热量聚集更快, 电池内部温度迅速升高, 严重的有可能会达到铝集流体熔化的高温($>700^{\circ}\text{C}$) [13]。其次是摔打, 挤压, 碰撞、跌落、冲击或强力震荡锂离子电池, 可能会导致电池极片上的活性物质剥落, 或者是某些部位的接线或焊点等折断、脱落, 从而引发电池(组)的短路, 在短时间内积累大量热, 伴随着副反应产生的可燃性气体, 极易燃烧甚至爆炸。因此, 严格按照说明规范使用电池, 是减少热失控的一个重要手段。

7. 结论

随着电子产品的普及和动力电池的发展, 锂离子电池应用更加广泛。引起便携式电池的安全问题主要在于规范使用, 尽量避免过充和过放, 以及摔打, 而动力电池在追求容量高、寿命长、价格低等高性能的同时, 正极材料和使用环境引起的安全问题就更多一些。总之, 一方面需要科研工作者开发新材料和新技术, 进一步完善锂离子电池的安全技术, 另一方面也需要消费者严格按照要求合理使用电子产品, 以确保生命和财产的安全。

参考文献

- [1] Ahmed, S., Nelson, P.A., Gallagher, K.G., Susarla, N. and Dees, D.W. (2017) Cost and Energy Demand of Producing Nickel Manganese Cobalt Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **342**, 733-740. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.069>
- [2] Choi, N.-S., Chen, Z., Freunberger, S.A., Ji, X., Sun, Y.-K., Amine, K., Yushin, G., Nazar, L.F., Cho, J. and Bruce, P.G. (2012) Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 9994-10024. <https://doi.org/10.1002/anie.201201429>
- [3] Phadke, S. and Anouti, M. (2017) Effect of Lithium Salt Concentration on the Capacity Retention of Lithium Rich NMC Cathodes. *Electrochimica Acta*, **223**, 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.010>
- [4] Strehle, B., Kleiner, K., Jung, R., Chesneau, F., Mendez, M., Gasteiger, H.A. and Piana, M. (2017) The Role of Oxygen Release from Li- and Mn-Rich Layered Oxides during the First Cycles Investigated by On-Line Electrochemical Mass Spectrometry. *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, A400-A406. <https://doi.org/10.1149/2.1001702jes>
- [5] Armstrong, A.R., Holzapfel, M., Johnson, C.S., Kang, S.-H., Thackeray, M.M. and Bruce, P.G. (2006) Demonstrating Oxygen Loss and Associated Structural Reorganization in the Lithium Battery Cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 8694-8698. <https://doi.org/10.1021/ja062027+>
- [6] 胡广侠, 解晶莹. 影响锂离子电池安全性的因素[J]. 电化学, 2002, 8(3): 245-251.
- [7] Richard, M.N. and Dahn, J.R. (1999) Accelerating Rate Calorimetry Study on the Thermal Stability of Lithium Intercalated Graphite in Electrolyte. I. Experimental. *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 2068-2077. <https://doi.org/10.1149/1.1391893>
- [8] Wang, X.M., Yasukawa, E. and Kasuya, S. (2001) Nonflammable Tri-Methyl Phosphate Solvent-Containing Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, A1058-A1065. <https://doi.org/10.1149/1.1397773>
- [9] 黄锦娴, 吴耀根, 廖凯明, 等. 锂离子电池聚烯烃隔膜安全性能的探讨[J]. 塑料制造, 2009(3): 67-71.
- [10] 高飞, 杨凯, 李大贺, 等. 锂离子电池组件燃烧性及危险性评价[J]. 中国安全科学学报, 2015, 25(8): 62-67.
- [11] Thomas, B.R. (2013) Linden's Handbook of Batteries. 4th Edition, Chemical Industry Press, Beijing, 669-672.
- [12] Tobishima, S., et al. (2000) Lithium Ion Cell Safety. *Journal of Power Sources*, **90**, 188-195. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00409-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00409-2)
- [13] Biensan, Ph., et al. (1999) On Safety of Lithium Ion Cells. *Journal of Power Sources*, **81-82**, 906-912. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00135-4)

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2330-1724, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ojs@hanspub.org