

从另外一个角度看磷酸铁锂电池安全性问题

安全性问题是动力型锂离子电池在电动车辆中使用时最为关注的问题之一，其影响因素很多，包括正负极材料、隔膜、电解液以及电池设计与电源管理系统等一系列的问题。目前所做的锂离子电池安全性测试和评估都是抽样将成品电池在不同滥用状态下进行各种安全性试验，而磷酸铁锂材料以及磷酸铁锂电池的优异安全性能也是在这些条件下测试出的。而关系到锂离子电池安全性的更重要的一个因素是因为材料以及电池的内在原因而存在的短路的可能性以及短路的较高几率。而以金属锂为负极的锂二次电池就是因为存在在充放电过程中由于锂枝晶的产生会刺穿隔膜引起内部短路的安全问题而被放弃。

一般认为，锂离子电池在正常使用状态下是安全的，这从日本丰田公司利用业内认为安全性最差的镍系化合物作为正极材料也可以看出。尽管磷酸铁锂材料从热力学方面来说，其热稳定性和结构稳定性是目前所有正极材料中最高的，并且在实际安全性能测试中也被验证，但从材料以及电池内在发生短路的可能性和几率来看，它可能又是最不安全的。

首先，从材料的制备来说，磷酸铁锂的固相烧结反应是一个复杂的多相反应（尽管有一些合成技术宣称是液相合成工艺，但是最终都需要高温固相烧结这一过程），有固相磷酸盐、铁的氧化物以及锂盐，外加碳的前驱体以及还原性气相。为了保证磷酸铁锂中的铁元素是正二价，烧结反应必须在还原性气氛中进行，而较强的还原性气氛在将三价铁离子还原成正二价铁离子的过程中，存在将正二价铁离子进一步还原成微量单质铁的可能性。单质铁会引起电池的微短路，是电池中最忌讳的物质，这也是日本没有将磷酸铁锂应用于动力型锂离子电池中的主要原因之一。此外，固相反应一个显著的特点是反应的缓慢

性和不彻底性，这使得在磷酸铁锂中存在微量 Fe_2O_3

的可能性，美国阿贡实验室将磷酸铁锂高温循环

性差的缺陷归结为 Fe_2O_3

在充放电循环过程中的溶解以及单质铁在负极上的析出。此外，为了提高磷酸铁锂的性能，必须将其颗粒纳米化。而纳米材料的一个显著特点是结构稳定性和热稳定性较低，化学活性较高，这在某种程度上也增加了磷酸铁锂中铁溶解的几率，特别是在高温循环与储存条件下。而实验结果也表明，在负极上通过化学分析或者能谱分析，测试到铁元素的存在。

从磷酸铁锂电池制备的方面来说，由于磷酸铁锂纳米级颗粒较小，比表面积较高，并且由于采用碳包覆工艺，高比表面积的活性炭对空气中的水分等气体具有很强的吸附作用，造成电极加工性能不佳，粘结剂对其纳米颗粒的粘附力较差。无论在电池制备过程中还是在电池的充放电循环和储存时，纳米颗粒都容易从电极上脱离，造成电池的内部微短路。

据我们所知，磷酸铁锂电池无论在电池厂家的制造过程中还是在消费者使用过程中，短路率较高。电池厂家往往多从电池制备工艺入手去查找问题，而对由于磷酸铁锂材料内在的原因引起短路这一问题往往认识不到。美国A123的18650型磷酸铁锂电池几年前就在电动车上起火爆炸过，当时汽车在高速公路上行驶。后来的调查结果认为是接线的螺丝没有拧紧，导致过热引起电池起火爆炸。但我们认为由于电池内部短路引发起火爆炸的可能性更大。外部局部螺丝没有拧紧产生的热量会引发18650型锂电池这么严重的起火爆炸现象值得怀疑。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/news/156806.html>