

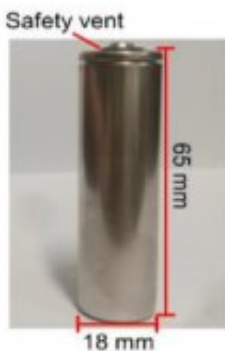
## SOC状态对锂离子电池热失控中产气的影响

安全是锂离子电池在设计和使用过程中最为关注的问题，其中热失控是锂离子电池发生的最为严重的安全事故，导致锂离子电池热失控的原因很多，总结起来主要包括机械滥用、电滥用和热滥用，在这些极端情况下，会引起锂离子电池内部发生短路，短时间内产生大量的热量，进而引起正负极活性物质、电解液的分解，产生大量的热量，从而导致锂离子电池发生热失控。

锂离子电池在发生热失控过程中，有相当一部分的热量来自于电池存储的电能，通常SoC状态较高时还会导致正负极材料的反应活性升高和热稳定性的下降，因此电池的SoC状态对于锂离子电池在滥用条件下的安全性具有至关重要的影响。近日，中科院电工所的Zhenghai Liao（第一作者）和Guoqiang Zhang（通讯作者）等人对SoC状态对NCM111/石墨体系锂离子电池在热滥用测试中的热失控剧烈程度和产生的气体进行了分析，研究表明随着电池SoC状态的升高，电池热失控过程中的最高温度也在不断升高，同时电池热失控的触发温度呈现持续降低的趋势，同时在较高SoC电池会产生种类更多的气体。

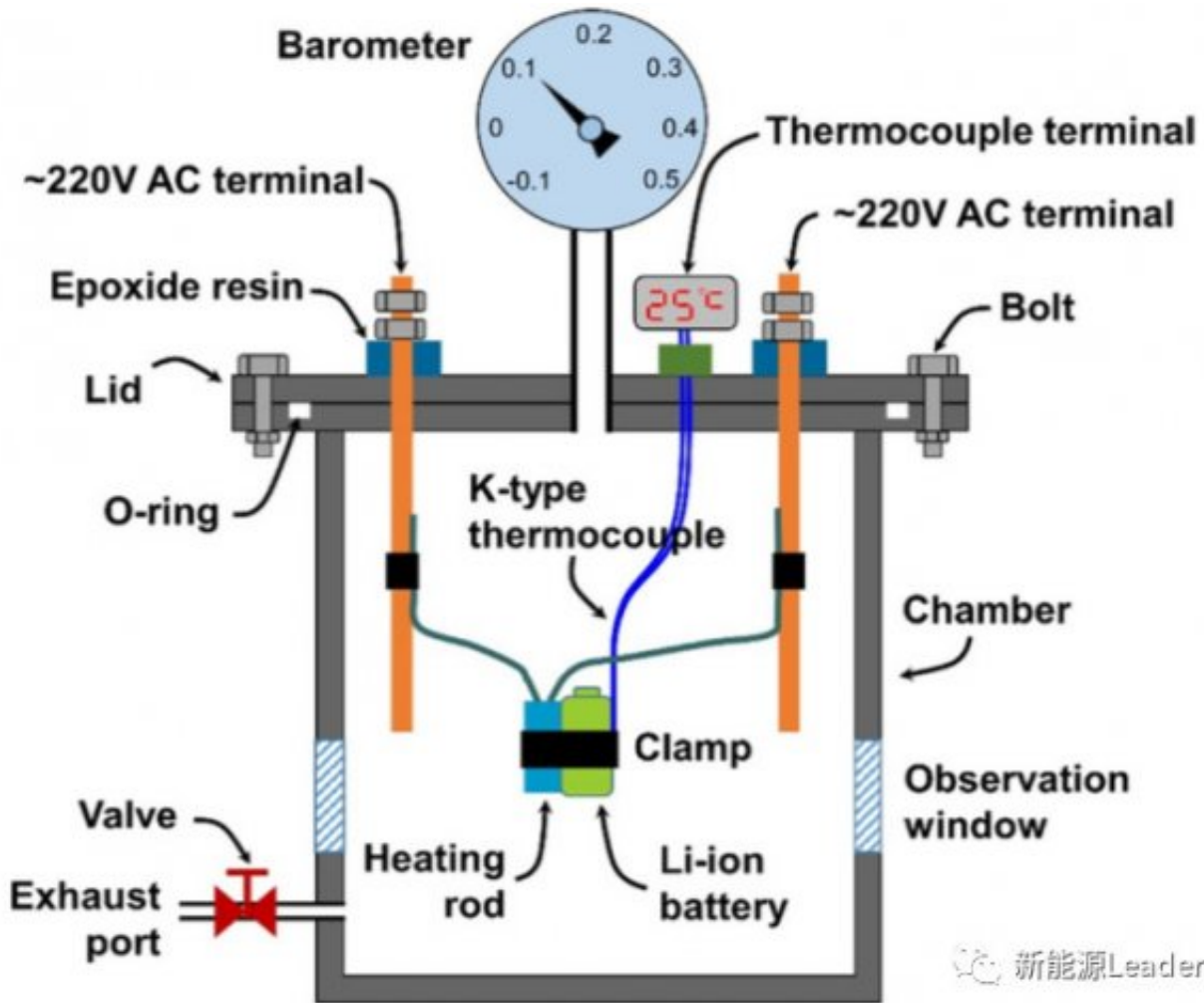
**Table 1**  
Parameters of the  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{graphite}$  battery.

Parameters	Values
Manufacturer	SANYO
Specification	UR18650ZL2
Supplier	Shenzhen POTTEL Electronics Co., Ltd.
Size (Diameter × Height)	18 mm × 65 mm
Rated capacity	2400 mAh
Rated voltage	3.7 V
Operating voltage	2.7 V ~ 4.2 V
Battery mass	44.29 ± 0.03g
Positive electrode	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
Negative electrode	Graphite
Electrolyte	1M $\text{LiPF}_6$ @(1:1 mixture EC/DMC)
Positive current collector	Aluminum foil
Negative current collector	Copper foil
Shell	Aluminum alloy

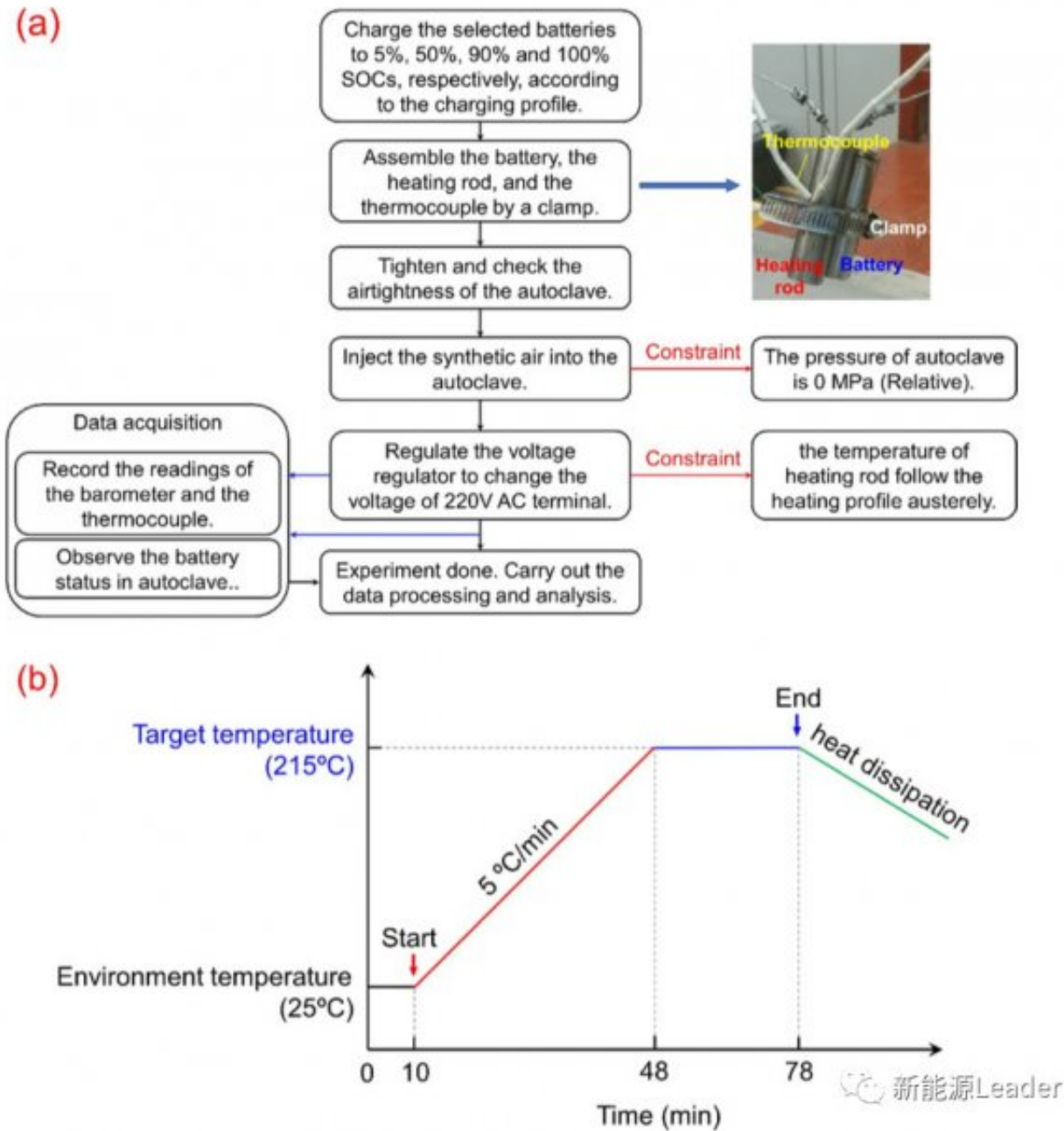


试验中采用的锂离子电池为18650电池，电池的基本信息如上表所示，电池的正极为NCM111材料，负极为石墨材料，额定容量2400mAh，分别测试该电池在5%、50%、90%和100%SoC状态下的热稳定性。

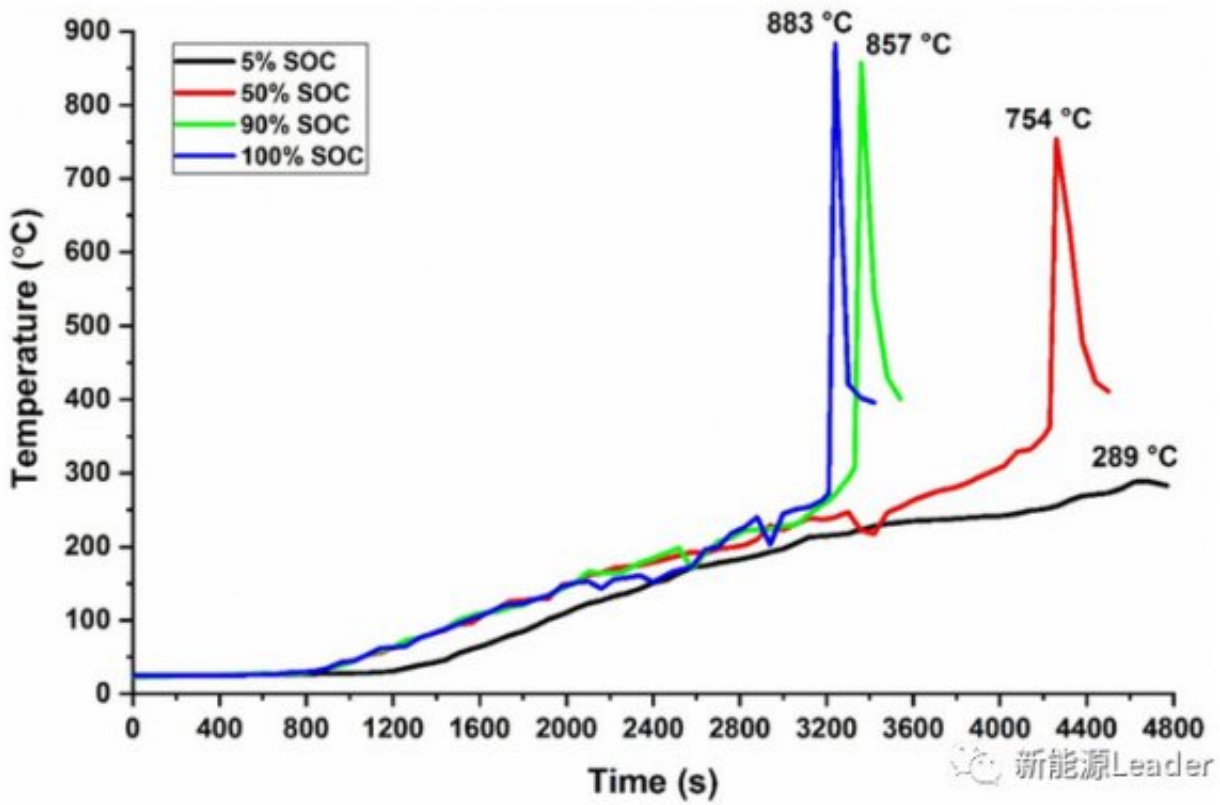
试验中采用的测试装置如下图所示，密封容器的总体积为24L，主要由不锈钢外壳、观察窗、温度传感器、加热装置等部分构成。



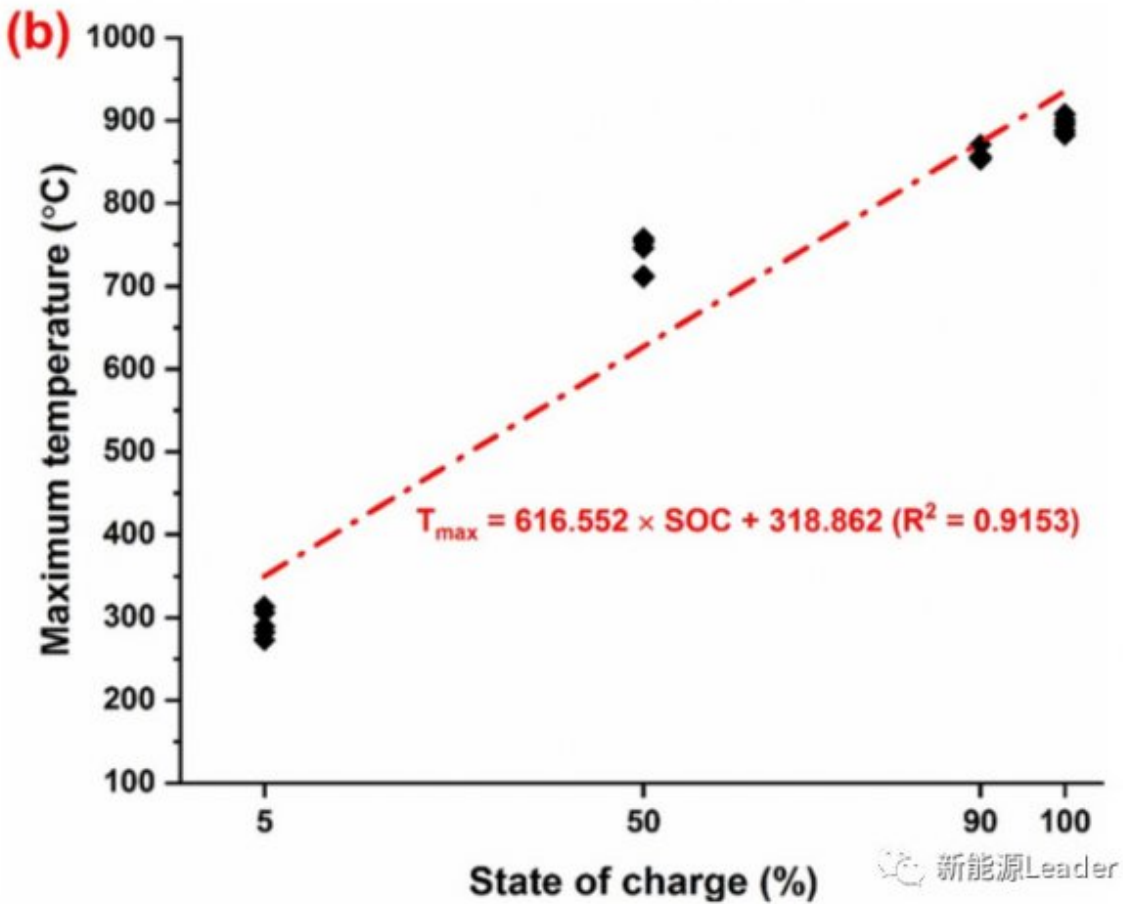
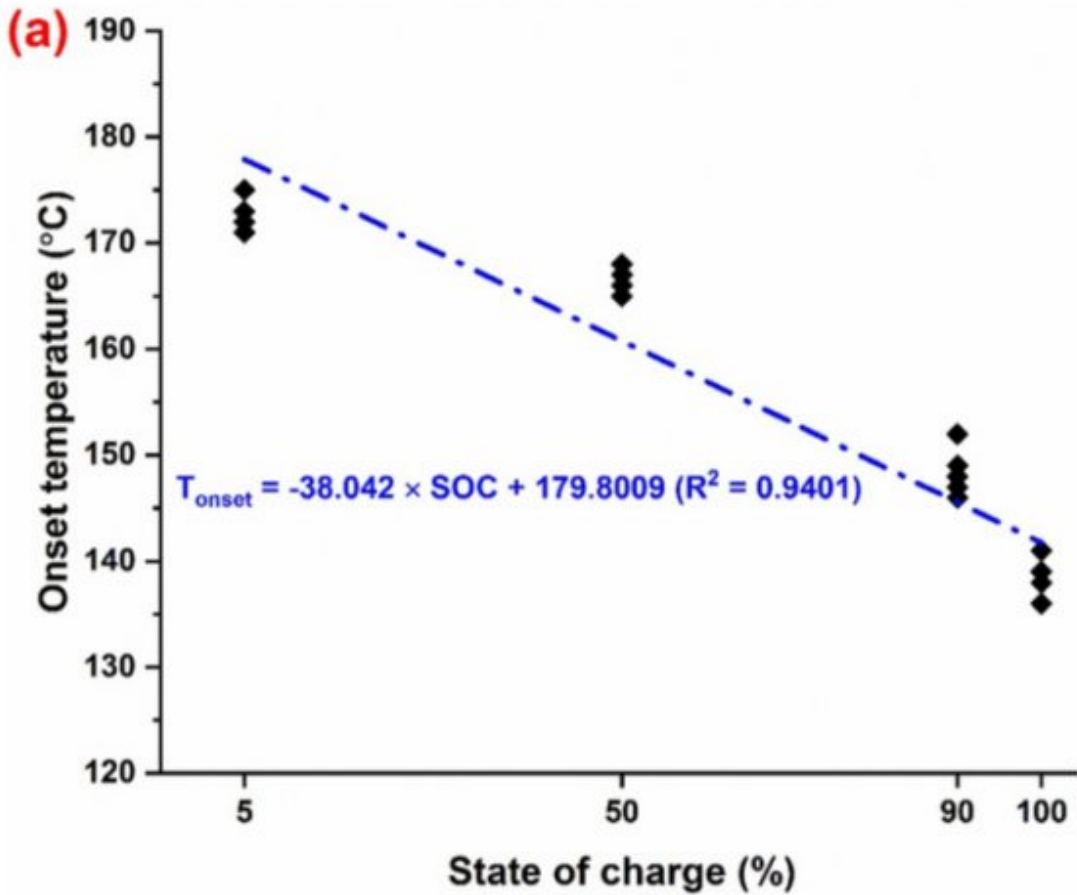
试验流程如下图所示，首先将电池的SoC状态调整到5%、50%、90%和100%SoC，然后将电池、热电偶和加热电阻组合在一起，将电池装入到装置中后，向其中充入人造空气（O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=2.1:7.9），然后按照下图b所示的加热制度为锂离子电池进行加热。



下图为不同SoC的电池在上述的测试中电池表面温度的变化，从图中能够看到90%和100%SoC的电池在55min左右时都出现了一个温度的快速升高，最高温度分别达到了857 和883 ，而5%SoC的电池在整个试验中没有出现温度剧烈升高的现象，最高温度也仅为289 ，远低于其他电池。

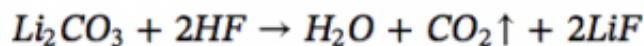
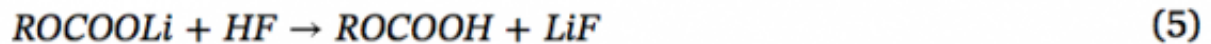
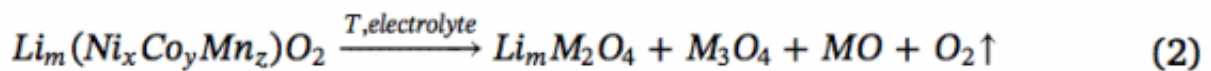
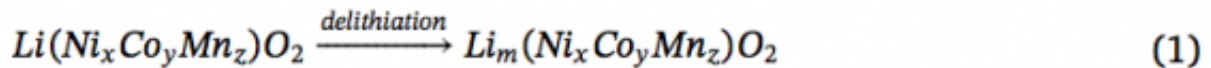


在下图中作者对不同SoC电池在热滥用测试中的热失控起始温度和最高温度进行了线性拟合，从拟合结果可以看到随着电池SoC的升高，电池热失控的起始温度出现了线性的降低，热失控中达到了最高温度则随着SoC的升高而增加，表明较高的SoC会导致锂离子电池的热稳定性显著降低。

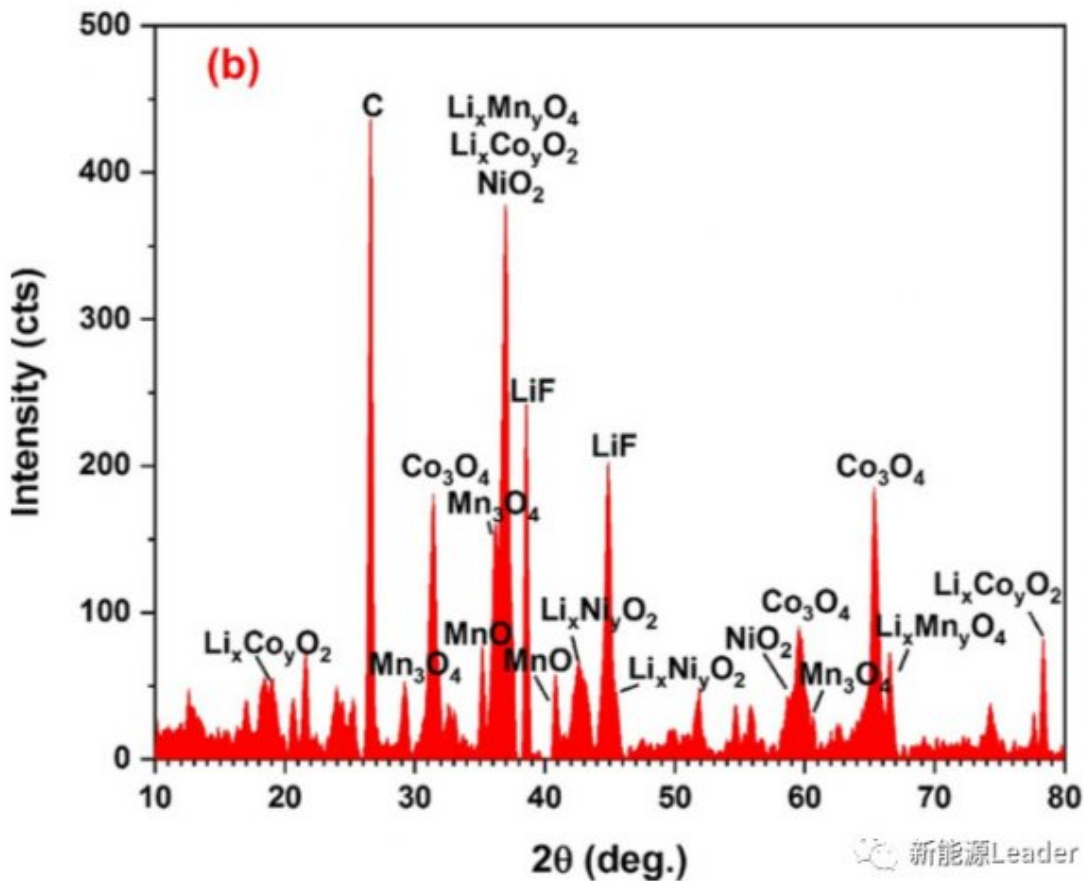
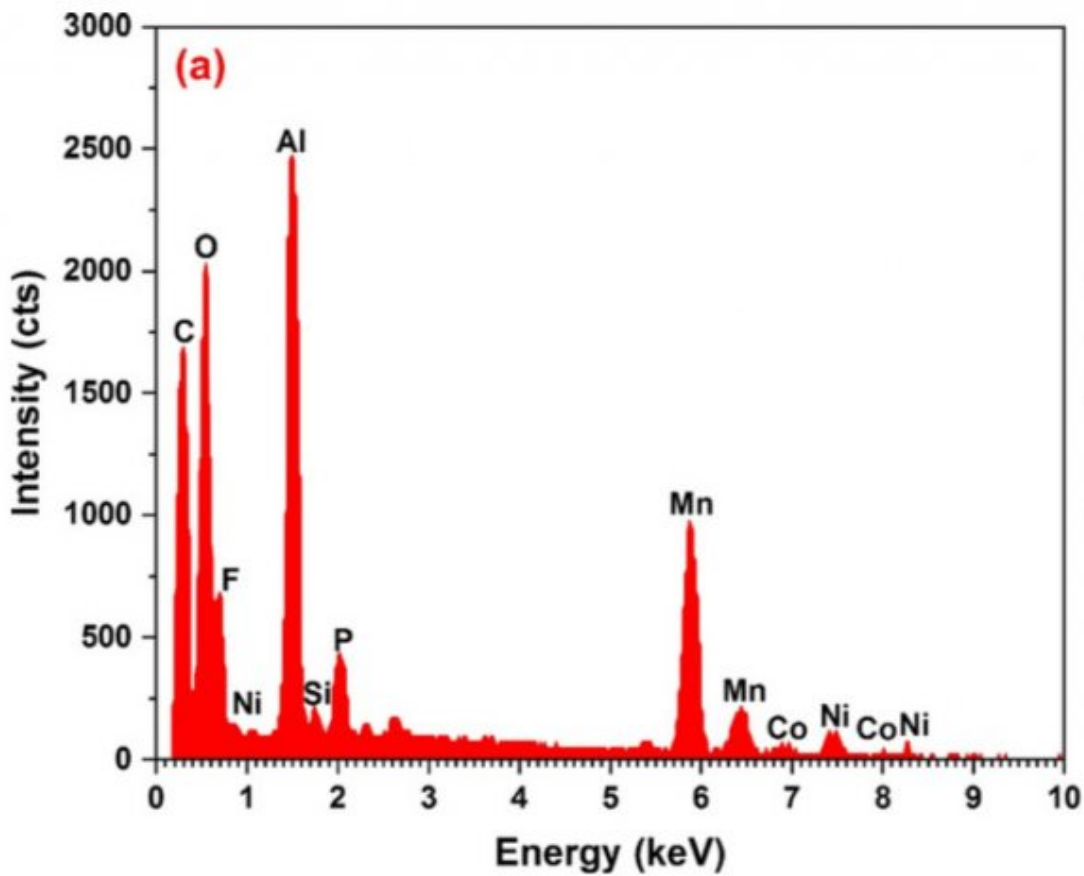


锂离子电池在热失控中由于锂离子电池内部产生的大量气体会从电池的防爆阀和外壳等处发生泄压，喷出大量的气体和颗粒物，对于90%和100%SoC的电池在热失控后喷出的颗粒物的质量分分别为1.22g和2.57g。通过EDS分析可以发现这些颗粒物主要的元素为C、O、Al、Mn和F，这表明这些颗粒物主要来自负极的活性物质颗粒和正极活性物质在高温分解后产生的产物，以及铝箔在高温熔化后喷出形成的小颗粒。

通过XRD分析可以发现，这些颗粒主要成分除了C外，还有锂 / 过渡金属元素的氧化物 $Li_xM_2O_4$  (M=Co、Ni、Mn)，以及过渡金属氧化物 $MmOn$  (M=Co、Ni、Mn)，表明这些颗粒中有相当一部分为正极材料的分解产物，试验数据显示在热失控中电池的最高温度达到了850 以上，研究表明在这一温度下，NCM111材料会被分解为无序 $Li_xM_2O_4$ 和 $M_3O_4$ 尖晶石结构产物，以及MO岩盐结构相产物（反应如下式1和2所示）。从下图b中能够看到LiF数量也比较多，LiF主要来自于LiPF<sub>6</sub>在高温下的分解（反应如下式3-6所示）。



新能源Lea



下图为新电池和不同SoC状态热滥用后电池的外观，从图中能够看到所有的电池都是从防爆阀泄压，壳体并未被破坏。对于5%和50%SoC的电池能够从上盖处观察到电解液泄漏的痕迹，而90%和100%SoC的电池则在上盖处观察到了燃烧的痕迹。对热滥用测试后的电池进行解剖后发现，5%和50%SoC的电池的活性物质仍然牢固的粘结在集流体上，隔膜出现了严重的收缩，但是没有被完全烧毁。而对于90%和100%SoC的电池在热滥用后电极则完全被破坏，活性物质从集流体表面剥落，隔膜也被完全烧毁。



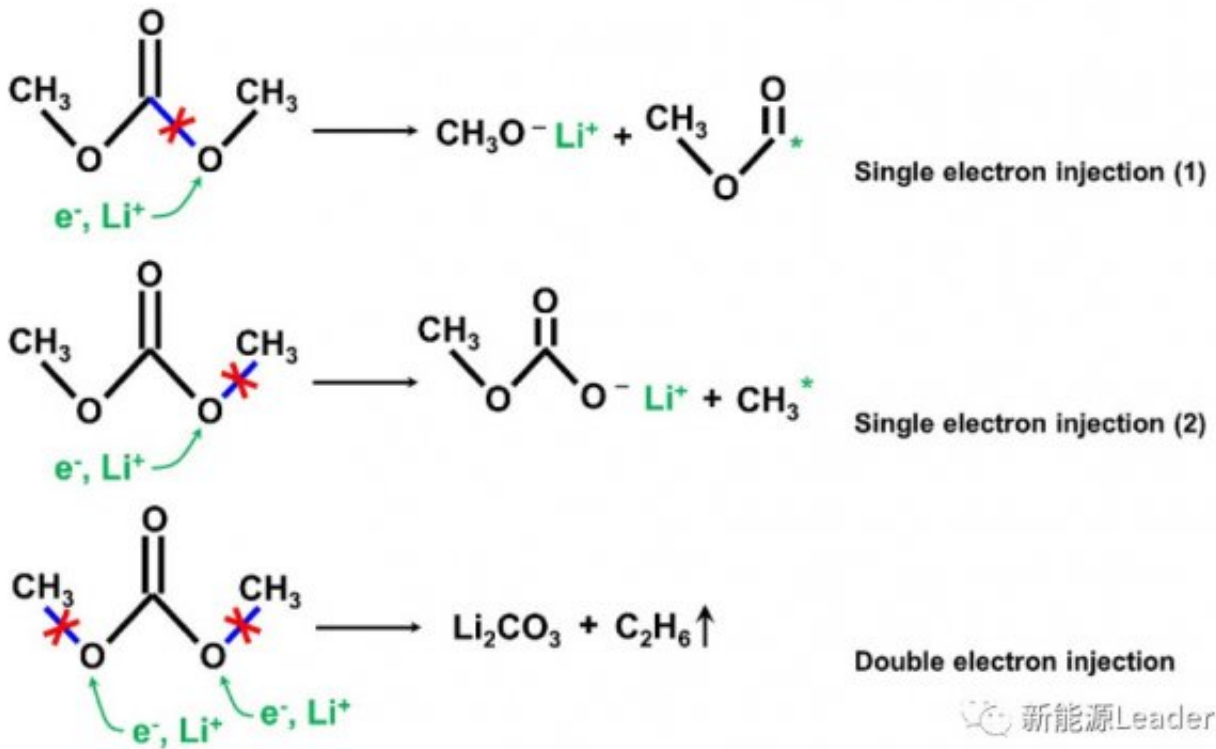
下表为在电池发生热失控过程中产生的气体的成分，从图中能够看到随着电池SoC的升高，电池产生的气体的种类也在增多，5%、50%、90%和100%SoC的电池在这一过程中产生的气体种类分别为6、10、15和25种。



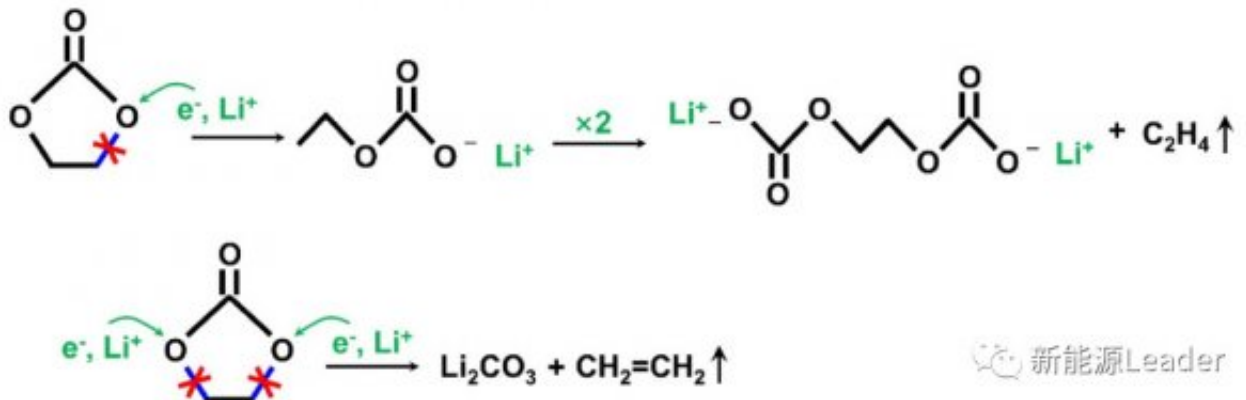
Retention time / min	Gases	SOC			
		5%	50%	90%	100%
1.178	CO	●	●	●	●
1.220	CH <sub>4</sub>	●	●	●	●
1.785	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	●	●	●	●
1.825	CO <sub>2</sub>	●	●	●	●
2.231	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	●	●	●	●
3.745	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			●	●
4.680	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>				●
12.507	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>			●	●
24.834	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		●	●	●
25.183	1,3-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>				●
25.647	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>			●	●
25.787	(E)-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		●		●
25.884	g-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>			●	●
26.209	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>				●
27.089	1-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>				●
28.280	1-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>			●	●
28.932	2-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>				●
29.148	g-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>				●
29.930	r-1,3-C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>				●
30.255	cis-1,3-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>				●
31.365	1-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>			●	●
35.397	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		●	●	●
36.081	CH <sub>3</sub> OCHO		●	●	●
36.644	1-C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>				●
38.681	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	●	●		●



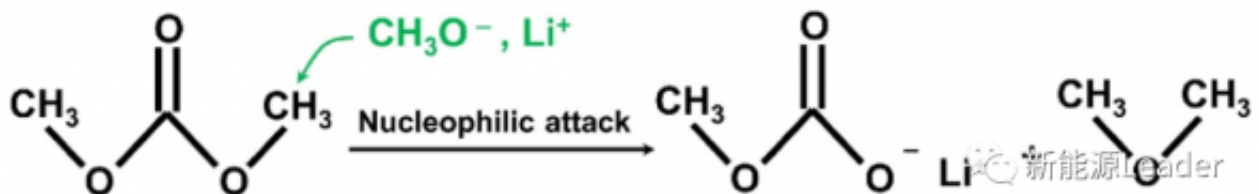
下图为100%SoC的电池在热失控中产生的气体成分，从图中能够看到主要的气体成分为CO、碳氢化合物、酯类和醚类，这些气体成分主要来自于电解液溶剂在高温下的分解反应。其中DMC溶剂在高温下与Li<sup>+</sup>的反应如下式所示，形成CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>和CH<sub>3</sub>OCO<sup>\*</sup>自由基，以及C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等产物，同时CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>在高温下还会分解产生CH<sub>2</sub><sup>\*</sup>和H<sup>\*</sup>，从而进一步反应生成多种复杂的产物，例如CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>，CH<sub>3</sub>OCHO等。

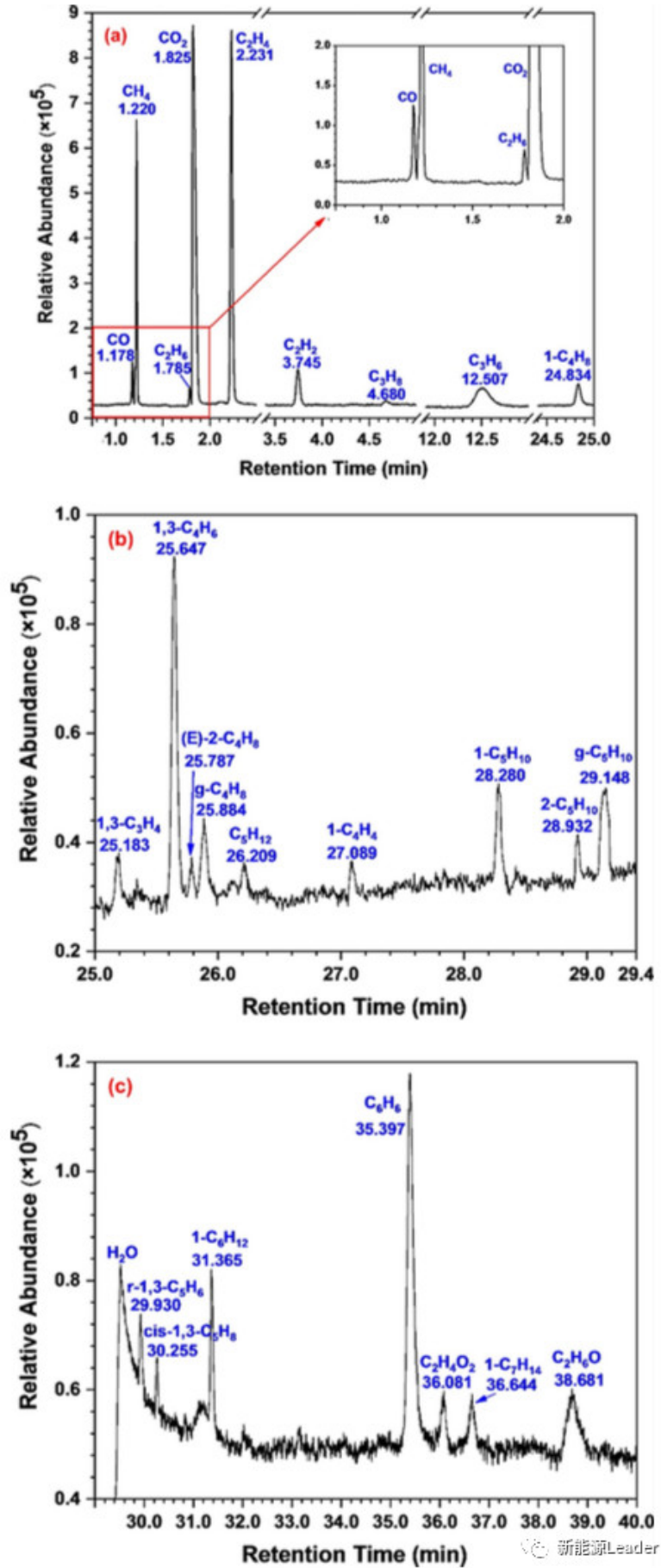


EC溶剂与Li+在高温下的反应如下式所示，产生C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等产物。

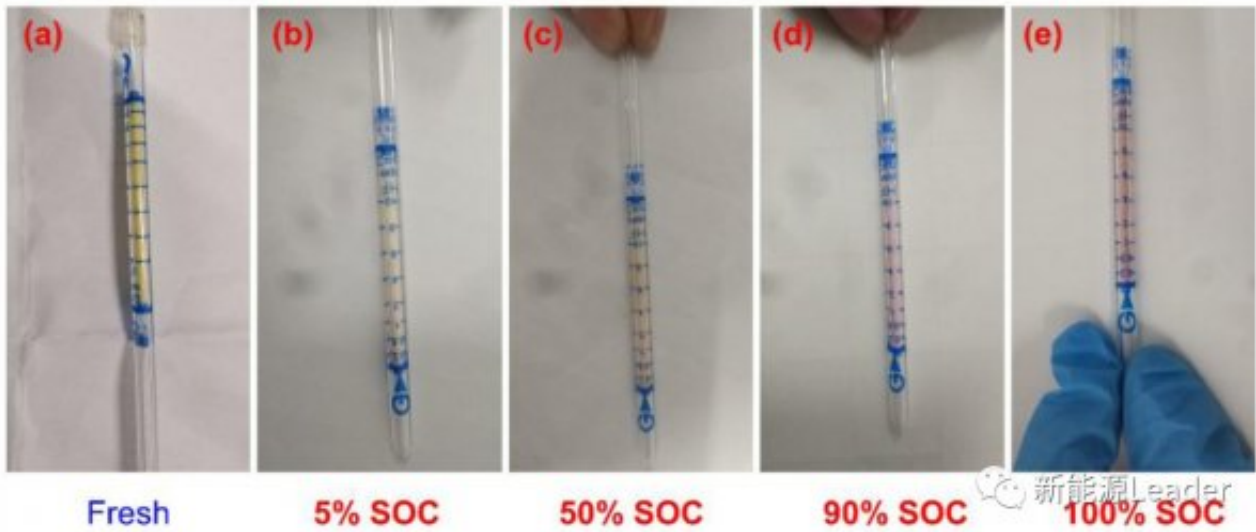


而CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>的反应机理则比较复杂，DMC分解产生CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>的反应途径如下式所示。





由于传统的气质联用设备无法探测HF气体，因此作者采用No.17L GASTEC试纸对电池在热失控中产生的气体中的HF的含量进行了检测，从下图的检测结果可以看到，在较高的SoC状态下热失控电池产生的气体中含有数量更多的HF成分（试纸的红色更深）。



Zhenghai Liao的研究表明电池的SoC状态对于锂离子电池热稳定性具有显著的影响，SoC状态越高电池热失控的触发温度越低，热失控的最高温度越高。同时SoC也会对电池产生的气体的种类产生显著的影响，在较高的SoC下会产生跟多种类的气体，同时气体中也含有更多有毒的HF气体。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/149244.html>