

锂离子电池内部短路失效的反应机理研究

李贺^{1*}, 于申军¹, 陈志奎¹, 梁广川²

(1. 天津力神电池股份有限公司, 天津 300384; 2. 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

摘要: 应用电池挤压试验机研究了锂离子电池内部短路失效过程, 并由 DSC、GC/MS 和 XRD 分析了电池内部的正极、负极和电解液之间在不同温度下的反应机理。实验表明, 正极 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 与电解液的反应是导致电池内部短路失效的根本原因。电池因内部短路发热, 一旦温度达到正极 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的分解温度时, 正极瞬时分解, 并释放出 O_2 。后者与电解液瞬间发生剧烈反应, 同时放出大量 CO_2 气体, 冲破电池壳体, 造成电池发生爆炸。其中 SEI 膜自身的分解反应以及负极与电解液在初期的反应都为正极与电解液反应起了积累热量的作用。

关键词: 锂离子电池; 内部短路; 失效机理; 挤压

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

锂离子电池以其高比能量和高电压等优点已广泛应用于移动通讯、笔记本电脑等电源^[1]。然而, 锂离子电池一直潜藏着安全问题, 在诸多滥用条件下, 会出现着火、爆炸乃至人员受伤等事件^[2-5]。因此, 安全性问题是制约高容量及动力型锂离子电池大规模商业化推广的主要问题^[6-8]。从众多锂离子电池的失效案例分析来看, 内部短路是导致电池失效的主要原因。为了找到影响电池失效的关键因素和提高电池的安全性能, 本文系统研究了锂离子电池内部短路的失效机理。

1 实验

1.1 电池材料及制造

实验电池为本公司商品化 463446 方型锂离子电池。正极材料包括 LiCoO_2 (湖南瑞翔)、PVDF (Polyvinylidene Fluoride) 和导电剂(96: 2: 2, by mass), 负极材料含有石墨碳粉(日本产)、PVDF 和导电剂(94: 4: 2, by mass), 电解液为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 / \text{EC} + \text{EMC} + \text{DEC}$ (1: 1: 1, by Vol., 天津金牛)。

1.2 内部短路实验

使用电池挤压试验机(北京商驰)模拟内部短路, 其结构示意图见图1。图中, 驱动电机(a), 定位部件(b), 挤压头(c), 电池基座(d)。挤压下降速率

为 $0.1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 当电池电压降低 50 mV 时, 挤压头停止下降, 并保持该位置, 电池内部短路发生。实验过程中需记录电池壳体温度, 直至温度开始下降。

1.3 测试与分析

样品热特性使用 DSC200PC 型差示扫描量热仪(德国 NETZSCH 公司)测试。将充满电的含电解液的正/负极从铝/铜箔上取下, 迅速移入特定样品池, 加热范围 $25 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 保护气氛为 N_2 , 流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 正/负极与电解液反应的气体产物由 6890N/5973 inter 型气质联用仪(GC-MS)(美国 AGILENT 公司)分析, 色谱柱为 GS-GASPRO 型石英毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm i. d.} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$), 进样口温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 柱温的程序升温条件为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 min) $\rightarrow 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 5 min), 载气为高纯氦气, 流速 $1.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 $1 \text{ } \mu\text{L}$, 分流比为 20: 1; 样品物相结构用 D/max-2550 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)(日本理学)测试, Cu 靶, K_α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 模拟电池内部短路实验分析

锂离子电池的安全测试标准中有很多测试项

收稿日期: 2010-01-21, 修订日期: 2010-03-25 * 通讯作者, Tel: (86-22) 83716995, E-mail: Lihe9701@126.com

天津市自然科学基金项目(09JCYBJC07200)资助

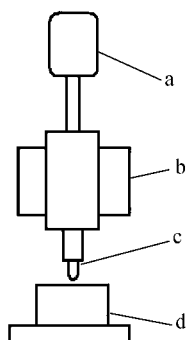


图1 模拟电池内部短路的电池挤压试验机结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the battery impact testing machine for simulating internal short-circuit in cell

a. motor; b. locating device; c. impact head;
d. battery base

目,如外短路、过充电、热冲击和针刺等等,均为外界滥用状态导致电池失效,而真正检测电池内部短路还没有相关的试验.本文使用的电池挤压试验机能够在不破坏电池壳体的情况下,利用特殊加工的挤压头挤压(钝挤)电池壳体,引起正、负极接触,从而模拟电池内部短路发生.

图2为电池内部短路壳体温度随实验时间的变化曲线.可以看出,一旦电池内部出现短路,瞬间立即发生爆喷,壳体温度很快升高到300℃以上,同时电池放出大量火焰浓烟,电池壳体发黑.图中右侧为内部短路实验电池爆喷后的照片.实验证明,电池经过圆型挤压头挤压,就会出现内部短路失效的情形.众所周知,一旦电池发生内部短路难免导致电池发热、鼓胀、失效、甚至爆喷,究其原因还是短路点位置的放电产热而引发正、负极与电解液反应造成的.如果短路点产热低,电池仅会出现不同程度的鼓胀;而产热量高,就会爆喷.又由于正极与负极并不发生化学反应,发生反应的只有正极和负极分别与电解液的反应以及电解液自分解反应.因此,可将电池内部发生的反应看

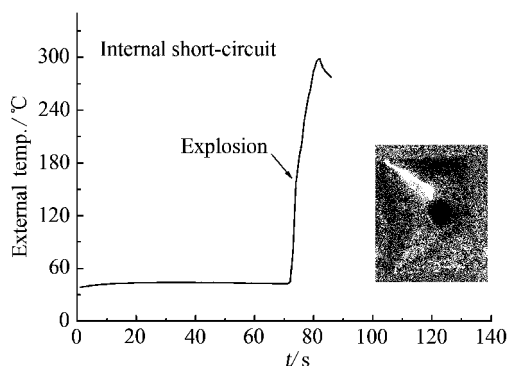


图2 锂离子电池内部短路试验壳体温度随实验时间的变化

Fig. 2 Relationship between the external temperature and experimental time in the internal short-circuit test of lithium ion batteries

作是在不同温度下引起的各种化学反应的叠加.为了便于分析,以下分别讨论正极与电解液及负极与电解液在不同温度下发生的反应机理.

2.2 正极与电解液反应

图3分别示出单一正极材料 LiCoO_2 、 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 以及 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 与电解液共存体系的DSC热流测试曲线.如图可见, LiCoO_2 热稳定性很好,在高温下没有发生任何变化.经充电脱锂后,结构转变为 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$,其热稳定性较差,在170℃以上会分解放热,但放热量较小;而在 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 添加电解液的共存体系中,其热特性发生了明显变化,表明该体系在高温下发生了剧烈反应,而且放热量很高.本文认为这是电池爆炸的关键所在.为了深入了解 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 与电解液的反应机理,此处以GC/MS定性定量分析了单一正极与电解液反应随温度的变化,详见表1.

图4为部分满电态正极(含电解液)经不同温度热处理后的铝塑包装照片.可以看出,100℃下没有明显变化;温度升高到150℃时,外包装有轻

表1 单一正极不同温度下与电解液反应产气的种类及相对含量(%)

Tab. 1 Relative percentage content of gas products in the reaction of simple cathode with electrolyte at different temperatures

External temp / °C	Air + CO + N ₂	CO ₂	CH ₂ = CH ₂	CH ₃ —CH = CH ₂	CH ₃ —CH ₂ F
100	59.3	40.66	0.04		
150	45.17	53.41	0.71	0.22	0.48
180	0.8	91.7	5.1	0.2	1.7

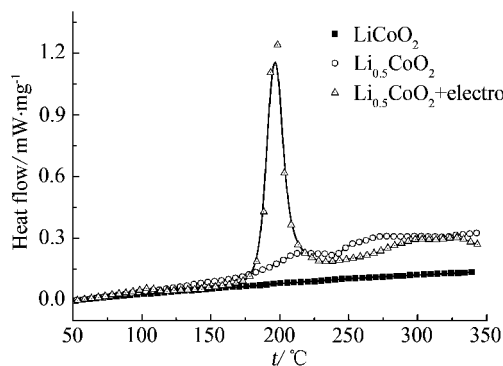


图3 3种不同正极材料的DSC热流测试曲线

Fig. 3 DSC curves of three cathode materials

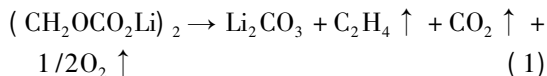


图4 铝塑包装单一正极经不同温度热处理后的照片

Fig. 4 Photos of the simple cathode with plastic aluminum package after heating treatment at different temperatures

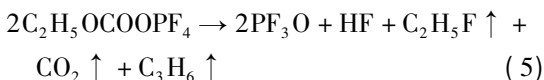
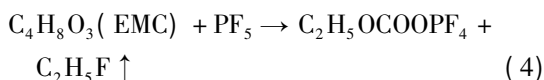
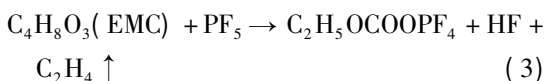
微鼓胀; 到180℃后, 铝塑包装鼓胀严重, 表明正极与电解液发生了剧烈反应, 同时伴有大量气体产生, 实验现象与电池爆炸非常相似. 这正是本文认为的正极与电解液的反应是电池爆炸原因的关键所在.

表1为不同温度下正极与电解液反应产气的种类与相对含量的GC/MS数据. 如表可知, 在100℃下, 正极就有CO₂和CH₂=CH₂气体产生, 但数量很少. 这些气体应该是正极表面的SEI膜受热分解的反应产物, 反应如下:



式中 $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 为SEI层中烷基酯锂层的主要成分, 很不稳定, 在较高温度下即会受热分解, 这也是电池在高温下较易鼓胀的原因.

升温达到150℃时, 铝塑包装有轻微鼓胀, 并于其中检测到了CH₃-CH₂-F和CH₃-CH=CH₂气体, 同时CH₂=CH₂气体含量增加. 这些气体应该是电解液自身分解的产物, 而且主要来自于电解液中的链状碳酸酯, 如碳酸甲乙酯(EMC, 而EC为环状碳酸酯, 结构相对比较稳定). 电解液自分解的部分化学反应如下:



以上, LiPF₆的分解产物PF₅是引起EMC分解的关键. LiPF₆很不稳定, 一般在较高温度(60℃)下就会分解, 而PF₅是强Lewis酸的高活性物质, 能使碳酸酯类溶剂热稳定性降低, 并与之反应, 特别是链状碳酸酯类溶剂, 分解的气体产物中, C₂H₅F是该反应的特征产物.

当温度升到180℃时, 外包装严重鼓胀, 检测分析发现90%以上的气体为CO₂. 表明, 此时电解液发生了氧化反应, 同时温度骤然升高, 并产生大量CO₂气体. 初步推断, 电解液发生氧化反应所需要的O₂只能来自于Li_{0.5}CoO₂的分解, 也就是说, 高温下Li_{0.5}CoO₂分解并放出O₂, 后者与电解液在高温下发生了氧化反应, 以电解液中的主溶剂EC为例, 反应式如下:

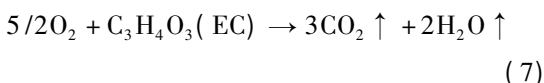
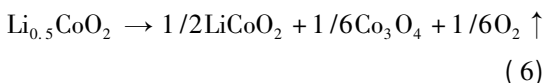


图5为满电态正极(含电解液)经不同温度热处理后的XRD图谱. 可以看出, 在150℃以下, 正极Li_{0.5}CoO₂没有发生根本变化, 均表现出较好的层状结构. 达到180℃时, Li_{0.5}CoO₂结构发生了明显变化, 伴随着Li_{0.5}CoO₂结构的消失, 生成Co₃O₄和LiCoO₂. 此结果也验证了上述的分析, 即在高温(约180℃)下, 正极Li_{0.5}CoO₂会受热分解生成LiCoO₂、Co₃O₄和O₂. 后者与电解液发生的剧烈氧化反应(同时放出大量CO₂气体)是导致电池发生爆喷的根本原因.

2.3 负极与电解液反应

图6为石墨、LiC₆以及LiC₆与电解液共存体系的DSC热流测试曲线. 可以看出, 纯石墨材料结构稳定, 没有发生变化. 经充电嵌锂后, 结构变为LiC₆化合物, 并随着温度的升高逐渐放热, 但放热量较少. 而当LiC₆与电解液共存后, 体系的热特性

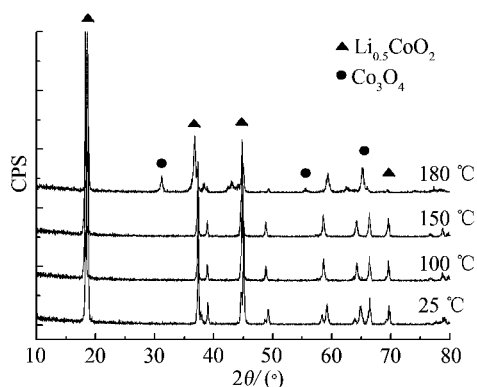


图 5 单一正极(含电解液)不同温度热处理的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the simple cathode after heating treatment at different temperatures

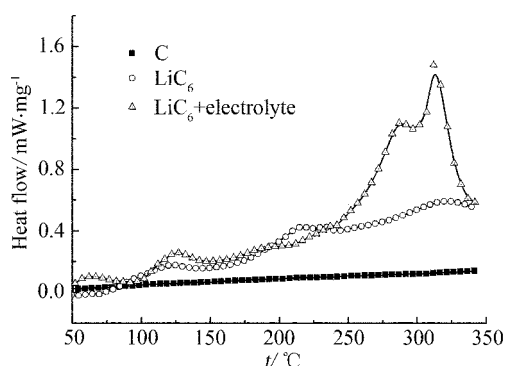


图 6 不同负极材料的 DSC 热流测试曲线

Fig. 6 DSC curves of various anode materials

发生了显著的变化,特别是 250 °C 以后,放热速率加快,放热量增大,这应是环状碳酸乙烯酯 EC 的分解反应,接下来的放热峰是粘结剂 PVDF 与 Li 的放热反应.从热流曲线可知,负极与电解液反应的大部分热量均是在 250 °C 之后,而此时正极与电解液的反应已经完毕.对比图 3,本文认为负极与电解液在 180 °C 之前发生的反应放热主要是为正极与电解液反应积累热量.单一负极与电解液反

应的 GC/MS 数据见表 2.

图 7 为部分满电态负极(含电解液)经不同温度热处理后的铝塑包装照片.如图所见,在 100 °C、150 °C 和 180 °C 下,外包装没有发生变化.温度升高到 230 °C 后,外包装轻微鼓胀,表明负极与电解液在 180 °C 之前的反应,产气量很少,随着温度的升高,产气量有少量增加,但反应速率仍较慢.升温至 280 °C 后,包装发生了严重鼓胀,此时剧烈反应已经发生,同时伴有大量气体产生.这也验证了图 6 的分析结论.



图 7 铝塑包装单一负极不同温度热处理的照片

Fig. 7 Photos of the simple anode with plastic aluminum package after heating treatment at different temperatures

表 2 为不同温度下负极与电解液反应产气的种类与相对含量的 GC/MS 分析数据.由表可知,在 100 °C 时,负极与电解液的反应与正极不同.表现在产物中含有 CH_4 ,而没有 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.表明此温度下负极 SEI 分解很少,主要是 Li 与电解液在低温下的分解反应,本文认为这是链状碳酸甲乙酯 EMC 与 Li 的分解反应:

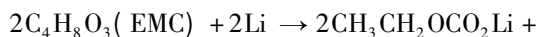


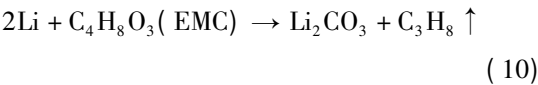
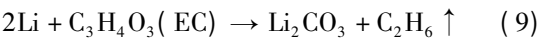
表 2 单一负极不同温度下产气的种类及相对含量(%)

Tab. 2 Relative percentage content of the gas products in reaction of simple anode with electrolyte at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	Air + CO + N ₂	CH ₄	CH ₃ —CH ₃	CO ₂	CH ₂ =CH ₂	CH ₃ —CH=CH ₂	CH ₃ —CH ₂ F	CH ₃ —CH ₂ —CH=CH ₂
100	99.44	0.24		0.32				
150	34.02	0.84	1.77	49.2	10.23	3.4	0.2	0.16
180	71.2	0.47	0.77	21.39	4.4	1.6	0.17	
230	87.69	0.17	0.42	7.69	2.21	1.02		0.09

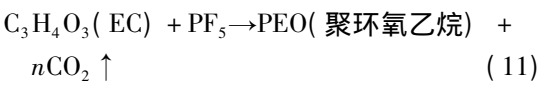


随着温度的继续升高,反应生成的气体种类不断增加,与正极相比,二者相同的产物有 CO_2 、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{F}$ 和 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$,这些反应与正极反应一样,是负极 SEI 膜的分解和电解液自身的分解产物,化学反应式见 (1) ~ (5),其产物大部分为烷烃类,如 CH_3-CH_3 和 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 等. 本文认为它们是电解液溶剂与 Li 发生反应产生的,反应式如下:

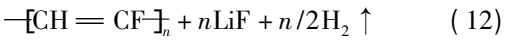
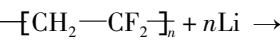


当温度达到 180 ℃ 和 230 ℃ 时,气体成分基本没有发生变化,只是气体产量有所增加,造成包装轻微鼓胀. 实验表明,较低温度(< 230 ℃)下负极与电解液的反应速率相对非常缓慢. 原因主要是 Li 在碳材料晶格结构中扩散缓慢所致. 这也是负极与电解液的反应不是造成电池失效的原因.

温度升至 280 ℃ 后,负极与电解液发生了剧烈反应,此时铝塑包装已经无法准确收集气体产物. 根据负极与电解液的热流特性曲线(见图 6),本文认为此时发生的是环状碳酸乙烯酯 EC 的开环分解反应,故放热量较大,反应式如下:



此外负极的粘结剂 PVDF 相对比较稳定,一般而言,PVDF 与 Li 的反应是在电池失效后达到很高温度时才发生,反应式为:



2.4 失效反应路径

电池发生内部短路后,随着温度的不断升高,电池内部的正极、负极和电解液之间的各种反应接连发生,包括 SEI 膜的分解反应、电解液的分解反应、负极与电解液的反应、正极的分解反应和氧气与电解液的氧化反应等. 为了更清楚地描述电池内部短路的反应路径,作者依据自己的测试结果,并参考文献 [2],归纳了上述反应有关的热力学与动力学的参数,见表 3.

本文重点关注了反应的温度范围、放热量、活化能和指前因子,即如表 3 所列. 各反应的起始温度及其温度区间是有差别的,但也存在相互叠加的情况. 对比各相关参数实验值及其对应的温度范围,分析顺序如下:最先开始的是 SEI 膜的分解反应,该反应速率很快,但放热量很小;然后是电解液与负极的反应和自身的分解反应,该反应速率很慢,故而反应持续时间很长,放热量也很小;接下来是正极的分解释氧反应和氧气与电解液的氧化反应,其反应速率非常快($7.25 \times 10^{39} \gg 1.95 \times 10^{20}$),同时放热量也很大($1.43 \times 10^6 > 0.6 \times 10^5$);最后是负极与电解液在高温下的反应. 据此也可进一步验证电池内部短路失效的根本原因是正极与电解液的反应,而非负极及其它反应.

图 8 是图 2 电池内部短路测试曲线于短路瞬间温度变化的放大. 可以看出,电池从内部短路开始到达最高温度仅用了约 10 s,也就是说在这 10 s 之内上述各个反应均已发生. 综合以上反应机理

表 3 电池内部反应的热力学与动力学参数
Tab. 3 Thermodynamic and dynamic parameters of various reactions in the batteries

Reaction	Temperature range/℃	Exothermic quantity / J · mol ⁻¹	Activation energy / kJ · mol ⁻¹	Pre-exponential factor/s ⁻¹
Decomposition of SEI	100	1.5 × 10 ⁴	2.85 × 10 ⁵	7.88 × 10 ³⁶
Li _x C ₆ /Solvent	110 ~ 260	0.6 × 10 ⁵	2.0 × 10 ⁵	1.95 × 10 ²⁰
Li _x C ₆ /PVDF	250 ~ 350	1.0 × 10 ⁵	1.67 × 10 ⁵	1.79 × 10 ¹³
Decomposition of Li _x CoO ₂	170	0.8 × 10 ⁵	3.5 × 10 ⁵	7.25 × 10 ³⁹
O ₂ /Solvent	170 ~ 240	1.43 × 10 ⁶		
Decomposition of Solvent	120 ~ 280	1.5 × 10 ⁴	2.74 × 10 ⁵	5.14 × 10 ²⁵

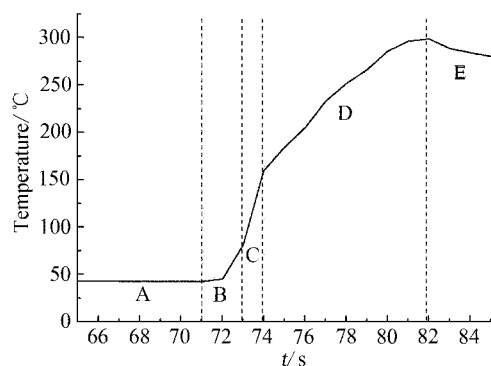


图 8 爆炸瞬间的电池壳体温度随实验时间的变化

Fig. 8 Variations of the external temperature of batteries with experimental time (from 65 s to 85 s)

分析及实验结果, 试将电池内部短路的反应历程分为 5 个步骤, 分析如下:

A) 准备阶段, 电池处于满电状态;

B) 设备挤压导致电池内部短路发生, 大电流通过短路点, 产生热量, 并伴随热扩散, 当温度达到 SEI 膜分解温度时, SEI 膜开始分解, 放出少量 CO_2 和 C_2H_4 , 壳体轻微鼓胀, 随着短路位置的不断放电, 电池温度的不断上升, 电解液中锂盐分解, 生成高活性的 PF_5 , 并导致链状溶剂开始分解, LiC_6 与电解液也开始反应放热, 伴随着 CH_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ 、 C_3H_6 和 C_3H_8 等气体的产生, 但反应较慢, 放热量均较小;

C) 随着放电的进行, 短路位置温度继续升高, 隔膜局部收缩熔化, 短路位置扩大, 温度进一步升高, 当内部温度达到正极 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的分解温度时, 正极瞬时分解, 并释放出 O_2 , 后者与电解液发生反应, 产生大量热量, 同时放出大量 CO_2 气体, 造成电池内压不断增加, 最终必然冲破电池壳体, 乃至发生爆炸, 此过程用时很短;

D) 一旦壳体炸开, 极片散落, 反应随之终止, 温度不会继续升高; 但若壳体仅是局部开裂, 极片没有散落, 那么 LiC_6 还会与电解液继续反应, 温度继续升高, 但升温速率下降. 由于反应速率较慢, 故可维持较长时间;

E) 当电池内部反应的产热速率小于散热速

率, 电池就会开始降温, 直至内部反应完毕.

3 结 论

根据电池挤压试验机及其相关测试证明, 正极 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 分解释氧和与电解液的剧烈氧化反应是导致锂离子电池内部短路失效的根本原因. 而 SEI 膜自身的分解反应和负极 LiC_6 与电解液在初期的反应都是为正极与电解液反应起积累热量的作用.

参考文献(References):

- [1] Wu Yuping(吴宇平), Wan Chunrong(万春荣), Jiang Changyin(姜长印), et al. Lithium ion second battery [M]. Beijing: Chemical Industry Press 2002. 10.
- [2] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2003, 113: 81-100.
- [3] Balakrishnan P G, Ramesh R, Kumar T P. Safety mechanisms in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources 2006, 155: 401-414.
- [4] Zeng Yuqun, Wu Kai, Wang Deyu, et al. Overcharge investigation of lithium-ion polymer batteries [J]. Journal of Power Sources 2006, 160: 1302-1307.
- [5] Mandal B K, Padhi A K, Shi Zhong, et al. Thermal runaway inhibitors for lithium battery electrolytes [J]. Journal of Power Sources 2006, 161: 1341-1345.
- [6] Tang Chenming(唐琛明), Wang Xingwei(王兴威), Sha Yongxiang(沙永香), et al. Over-charge characteristics of high-power 18650 Li-ion batteries [J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术) 2007, 31(11): 885-887.
- [7] Said Al-Hallaj, Selman J R. Thermal modeling of secondary lithium batteries for electric vehicle/hybrid electric vehicle applications [J]. Journal of Power Sources, 2002, 110: 341-348.
- [8] Tang Zhiyuan(唐致远), Guan Daoan(管道安), Zhang Na(张娜), et al. Research on safety characteristics of high power lithium-ion batteries [J]. Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展) 2005, 24(10): 1098-1102.

Failure Reaction Mechanism of Internal Short-Circuit for Lithium-ion Batteries

LI He^{1*}, YU Shen-jun¹, CHEN Zhi-kui¹, LIANG Guang-chuan²

(1. *Tianjin Lishen Battery Joint-Stock CO., LTD, Tianjin 300384, China;*

2. *Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*)

Abstract: In this work the battery impact testing machine has been used to study the failure progress of internal short-circuit (ISC) for lithium ion batteries. The reaction mechanisms between cathode/anode and electrolyte in the battery at different temperatures were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) and X-ray diffraction (XRD). The experimental results show that the ISC failure of the battery was mainly due to the reaction between cathode $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ and electrolyte. The decomposition and oxygen evolution reactions of cathode occurred when the temperature reached a certain value. At the same time a fierce oxidation reaction occurred between oxygen and electrolyte giving out a large quantity of CO_2 gas and breaking aluminum can, thus causing the battery exploded. And the decomposition of SEI film and the initial reaction between anode and electrolyte were mainly to accumulating heat for the reaction between cathode and electrolyte.

Key words: lithium ion battery; internal short-circuit; failure mechanism; impact