

2011-08-28

## Study on Residual Powders of Lithium-ion Batteries with different Voltages after Explosion

He LI

*ianjin Lishen Battery Joint-Stock CO., LTD, Tianjin 300384, China;* Lihe9701@126.com

Zhi-kui CHEN

Ji-na CAO

Guang-chuan Liang

---

### Recommended Citation

He LI, Zhi-kui CHEN, Ji-na CAO, Guang-chuan Liang. Study on Residual Powders of Lithium-ion Batteries with different Voltages after Explosion[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(3): Article 18.

DOI: 10.61558/2993-074X.2851

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss3/18>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 锂离子电池爆喷失效后残留粉末的研究

李贺<sup>1\*</sup>, 陈志奎<sup>1</sup>, 梁广川<sup>2</sup>

(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:** 由电池挤压试验机得到不同荷电状态的电池爆喷失效后的残留粉末. 经称量、水溶解和 X 射线衍射 (XRD) 测试, 结果表明, 随着电池荷电状态的提高, 单位能量升高, 电池燃烧温度上升和持续时间延长, 其铜箔完好程度逐渐降低, 粉末残余量逐渐减少. 依据水溶解实验可将残留粉末分为不溶粉末和可溶粉末 2 种, 其中不溶粉末较多, 主要成分有 C、Co 和 CoO; 可溶粉末较少, 主要成分有  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和 LiF. 随着电池荷电状态的提高, 不溶粉末含量逐渐减少, 而可溶粉末含量逐渐增多.

**关键词:** 锂离子电池; 爆喷; 残留粉末; 溶解

**中图分类号:** TM 912.9

**文献标识码:** A

自 20 世纪 90 年代锂离子电池商品化以来, 锂离子电池以其高比能量、高电压、无记忆效应、环保以及寿命长等优点, 作为可靠的能源已广泛应用于便携式电子产品, 如移动电话、笔记本电脑及小型电动工具的电源等等<sup>[1]</sup>. 然而, 锂离子电池一直存在着安全隐患, 特别是在某些滥用条件下, 会出现着火、爆炸乃至人员受伤等危险<sup>[2-5]</sup>. 从众多锂离子电池安全事故的案例看, 电池爆喷失效的原因是事故责任赔偿的重要判据, 特别是电池爆喷失效时的荷电状态. 但关于此类研究还很少见报道<sup>[6]</sup>. 为了找出残留粉末与电池爆喷失效原因之间的关系, 本文系统地锂离子电池爆喷失效后的残留粉末进行了研究.

## 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. 正极材料有  $\text{LiCoO}_2$  (湖南瑞翔)、PVDF (Polyvinylidene Fluoride) 和导电剂 (96: 2: 2, by mass), 负极材料为石墨碳粉 (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 volume, 天津金牛).

### 1.2 电池充电及失效

将实验电池以 1C (800 mA) 倍率分别充电至

4.2 V、4.4 V、4.6 V 和 4.8 V, 并在充电终止电压下恒压至电流低于 0.02C (16 mA) 停止, 静置 (12 ~ 24 h). 然后使用电池挤压试验机引发不同荷电状态的电池使之瞬间爆喷失效, 待温度降至室温后, 收集残留集流体 (铜/铝箔) 和残留粉末待测.

### 1.3 粉末溶解与物相分析

将残留粉末称量 ( $M_1$ ), 浸泡于蒸馏水中, 并充分搅拌, 经静置 12 ~ 24 h 之后过滤烘干, 得到不溶粉末并称量 ( $M_2$ ), ( $M_1 - M_2$ ) 即为可溶粉末的质量. 残留粉末的物相结构用 D/max-2550 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 日本理学) 测试, Cu 靶  $\text{K}\alpha$  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  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 失效电池初步分析

图 1 是不同荷电状态的电池爆喷后残留铜箔的照片. 可以看出, 对荷电状态在 4.4 V 以下的电池, 爆喷后铜箔很完整; 但电压达到或超过 4.6 V 时, 铜箔残留很少. 分析表明, 在较低荷电状态 ( $\leq 4.4 \text{ V}$ ) 下, 电池单位能量较低, 爆喷燃烧的温度较低, 铜箔保存完好; 而在高荷电状态 ( $\geq 4.6 \text{ V}$ ) 下, 电池严重过充, 单位能量偏高, 电池爆喷燃烧时达到的最高温度超过了铜的熔点 ( $1083^\circ \text{C}$ ),

导致铜箔残留很少. 因此, 从铜箔的完整性可初步判断电池爆喷失效时大致的荷电状态, 同时也从另一侧面验证了过充保护(限制充电电压)对锂离子电池安全的重要性.

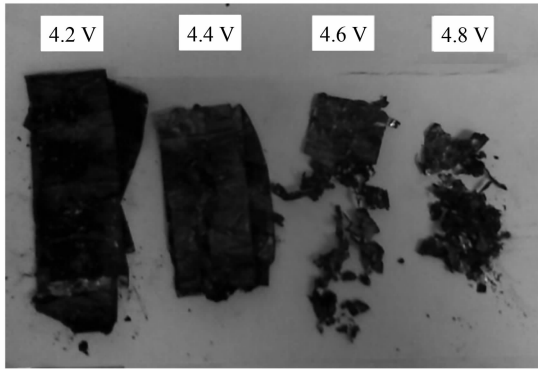


图1 不同荷电状态锂离子电池爆喷后残留铜箔的照片  
Fig. 1 Photos of the residual Cu foil for the lithium ion batteries at different voltages after explosion

图2 示出不同荷电状态的锂离子电池爆喷后收集到残留粉末量随电压的变化. 如图可见, 残留粉末由满电状态(4.2 V)的7.8 g 减少到过充状态(4.8 V)的4.1 g, 残留粉末明显减少. 这重要原因是该残留粉末的主要成分是碳材料, 电池的荷电状态越高, 燃烧的温度也不断提高, 持续时间同时延长, 碳材料燃烧的程度就越充分. 从而, 残留粉末的总量也逐渐减少.

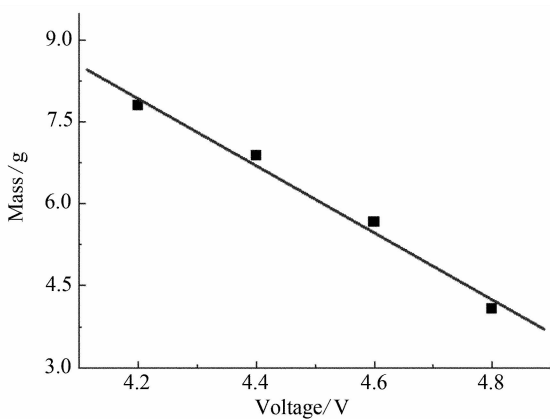


图2 不同荷电状态的锂离子电池爆喷后残留粉末的质量变化

Fig. 2 Variation of the residual powder mass with voltage for lithium ion batteries after explosion

## 2.2 粉末溶解分析

锂离子电池爆喷失效后的残留粉末主要是正极  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  和负极  $\text{Li}_x\text{C}_6$  燃烧反应的产物. 根据反应物及其燃烧过程, 推测残留粉末中不溶粉末的主要成分为 C、Co 及其氧化物, 而可溶粉末主要以 Li 的碳酸盐等为主. 图3 示出不同荷电状态电池爆喷后残留粉末中可溶粉末百分含量的变化. 可以看出, 可溶粉末含量随着电池荷电状态的提高而逐渐增多, 这正与总的残留粉末量变化相一致(见图2). 即随着电池电压的升高, 燃烧温度的升高和持续时间之延长, 碳材料在残留粉末中的占比逐渐减少, 而以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为主的可溶粉末的占比逐渐增多. 另外, 随着电池电压的升高, 正极  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  材料中的 Li 逐渐脱出(见图4)并嵌入负极  $\text{Li}_x\text{C}_6$  中. 由于此类 Li 活性较高, 在电解液中易于形成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiF}$  等盐类, 从而导致可溶粉末占比提高. 可能的化学反应式如下:

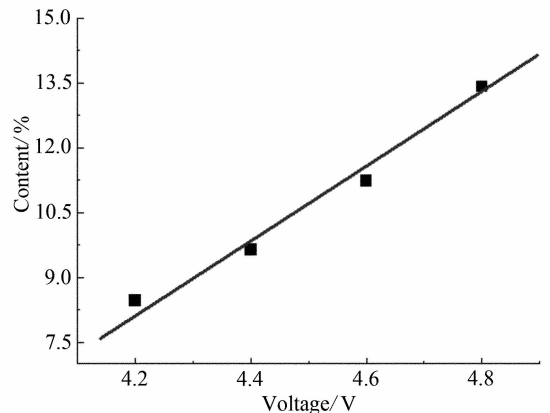
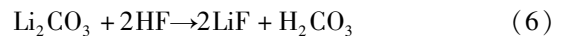
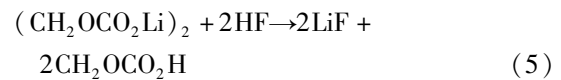
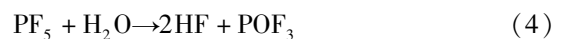
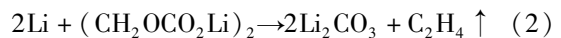
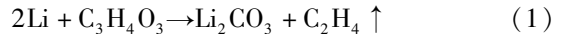


图3 不同荷电状态的锂离子电池爆喷后残留粉末中可溶粉末的百分含量变化

Fig. 3 The percent contents of soluble powders in residual powders of lithium ion batteries at different voltages after explosion

## 2.3 粉末物相分析

不同荷电状态电池爆喷后残留粉末的XRD

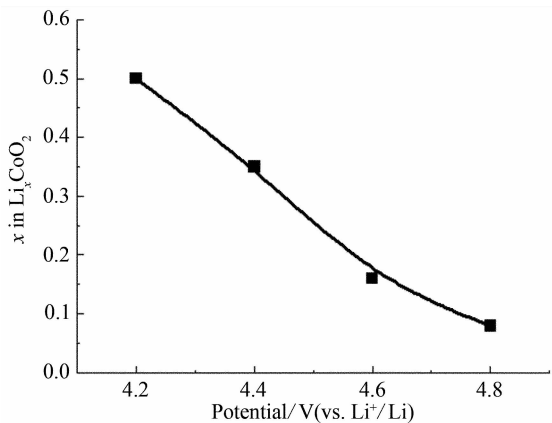


图 4 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 电极电位随材料中 Li 占比(x)的变化

Fig.4 Relationship between the cathode potential and the content of Li (x) in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

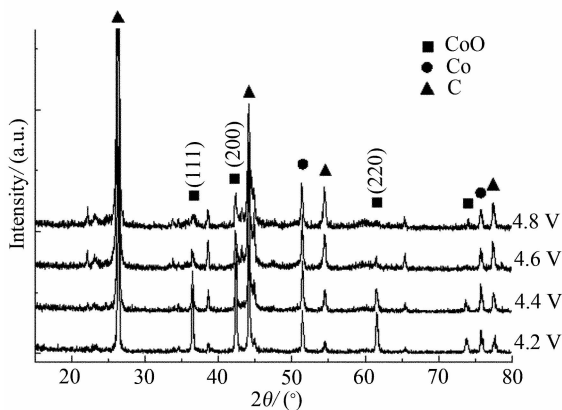


图 5 不同荷电状态的锂离子电 池爆 喷后 残 留粉 末的 XRD 图 谱

Fig.5 XRD patterns of the residual powders for lithium ion batteries at different voltage after explosion

分析如图 5 所示. 可以看出, 各荷电状态下电 池爆 喷后 残 留粉 末的 谱线 基本 一致, 其中 26.3°、44.1°和 54.5°衍射峰对应的是碳(C)的特征峰, 51.4°和 75.8°对应的是金属钴(Co)的特征峰, 36.4°、42.3°和 61.5°对应的是氧化亚钴(CoO)的特征峰. 各强衍射峰之间还出现一些小的杂峰. 分析表明这些杂峰乃是 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 LiF 的衍射峰(标注略), 产生的原因主要是由于其物相结构特点和含量较少所致. 图 5 谱线同时验证了上述(2.2 节)关于残留粉末溶解分析的大致结果, 即不溶粉末占比较多(约 90%), 主要成分有 C、Co 和 CoO; 可溶粉末占比较少(约 10%), 主要成分 是 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 LiF.

图 6 为不同荷电状态的样品在 35° ~ 43.5°

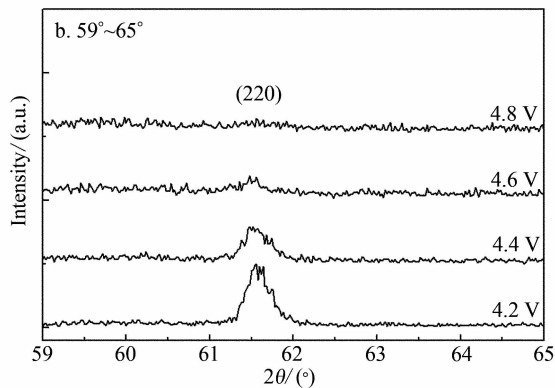
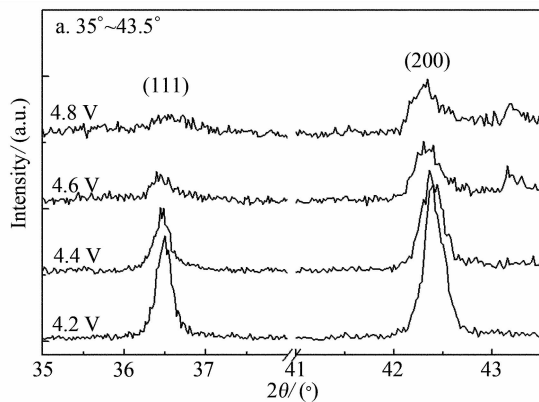
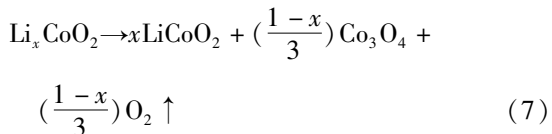
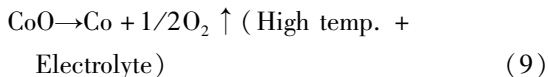
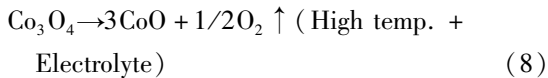


图 6 不同荷电状态样品在 35° ~ 43.5° (a) 和 59° ~ 65° (b) 范围内的 XRD 图 谱

Fig.6 XRD patterns of the powder samples at different voltages in the ranges of 35° to 43.5° (a) and 59° to 65° (b)

(a) 和 59° ~ 65° (b) 范围内的 XRD 图 谱. 如图, 36.4°和 42.3°衍射峰对应的是 CoO(111) 晶面和 (200) 晶面, 61.5°衍射峰对应的是(220) 晶面. 一般而言, 可以根据 XRD 物相定量分析原理作粗略估计, 在试样制备和测试条件一致的情况下, 衍射峰强度是随该相含量的增加而提高的. 图中显示随着电 池荷电状态的提高, CoO 衍射峰的强度逐渐降低. 由此可知该样品爆 喷后 残 留粉 末中的 CoO 含量是逐渐减少的. 这主要是因为正极 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 分解生成的 CoO, 在高温与电解液的作用下会继续发生还原反应生成单质钴 Co. 因此, 当由于荷电状态提高而导致电 池燃 烧温度升高和持续时间延长, 将使 CoO 不断还原生成 Co, CoO 含量也随之不断减少. 化学反应式如下:





### 3 结 论

锂离子电池爆喷失效温度大大超过铝的熔点,在正常情况下只剩下残留铜箔和残留粉末.从铜箔完好程度和粉末残余量可初步判断电池爆喷失效时大致的荷电状态.另据水溶解法测试可将残留粉末分成不溶粉末和可溶粉末,其中不溶粉末较多,主要成分有 C、Co 和 CoO;可溶粉末较少,主要成分是  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和 LiF.随着电池荷电状态的提高,不溶粉末的含量占比逐渐减少,可溶粉末的含量占比逐渐增多.因此,根据爆喷电池残留粉末的研究分析,就可推断该电池失效时的荷电状态,进而找出其失效原因.

#### 参考文献 (References):

- [1] Wu Yu-ping (吴宇平), Wan Chun-rong (万春荣), Jiang Chang-yin (姜长印), et al. Lithium ion second battery [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2003, 113(1): 81-100.
- [3] Balakrishnan P G, Ramesh R, Kumar T P. Safety mechanisms in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2006, 155(2): 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(2): 1302-1307.
- [5] Mandal B K, Padhi A K, Shi Z, et al. Thermal runaway inhibitors for lithium battery electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 1341-1345.
- [6] Li He (李贺), Yu Shen-jun (于申军), Chen Zhi-kui (陈志奎), et al. Failure reaction mechanism of internal short-circuits for lithium-ion batteries [J]. Electrochemistry (电化学), 2010, 16(2): 185-191.

## Study on Residual Powders of Lithium-Ion Batteries at Different Voltages After Explosion

LI He<sup>1\*</sup>, CHEN Zhi-kui<sup>1</sup>, LIANG Guang-chuan<sup>2</sup>

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

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

**Abstract:** The residual powders of lithium-ion batteries at different voltages after explosion were obtained by using the battery impact testing machine. And these powders have been investigated by weighing, water solution and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the integrity status of copper current collector and weight of residual powders decreased gradually with increasing of battery voltage, rising of burning temperature and releasing of burning duration time. The residual powders could be separated to insoluble powders and soluble powders by the water solution. The proportion of the insoluble powders is more (about 90%) including C, Co and CoO, while the proportion of the soluble powders is few (about 10%) including  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and LiF. The contents of the insoluble powders and the soluble powders decreased and increased, respectively, with gradual increasing in battery voltages.

**Key words:** lithium ion battery; explosion; residual powder; solution