

多次循环三元锂电池材料气体排放 安全预警研究

赵璐璐^{1,2*}, 王荣^{1,2}, 张玉魁^{1,2}, 马悦^{1,2}, 李尧^{1,2}, 魏凯³

(1. 国家能源集团新能源技术研究院有限公司, 北京 102209;
2. 发电系统功能材料北京市重点实验室, 北京 102209;
3. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190)

摘要:采用热重分析系统和质谱相耦合定性分析老化的三元锂电池产生气体的种类和释放量趋势,判断电池工作安全区间及危险临界点。结果表明,三元锂电池在100~200℃开始有挥发性物质释放,生成的气体以H₂、CH₄等小分子为主,在200℃以上会持续释放长链大分子含碳气体。可依据上述特点对电池存在的风险进行提前预警。

关键词:三元锂电池;安全;逸出气体;热重质谱联用

中图分类号:TM912

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0121-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.024

Safety warning on gas emission from multiple cycled ternary lithium battery materials

ZHAO Lu-lu^{1,2*}, WANG Rong^{1,2}, ZHANG Yu-kui^{1,2}, MA Yue^{1,2}, LI Yao^{1,2}, WEI Kai³

(1. New Energy Technology Research Institute Co., Ltd., China Energy Investment Corporation, Beijing 102209, China; 2. Beijing Key Laboratory of Power Generation System Functional Material, Beijing 102209, China; 3. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Thermogravimetric analysis system and mass spectrometry with electron bombardment ionization (TG-DSC-EI-MS) is employed to qualitatively analyze the types and amount of gases generated from aged ternary lithium batteries, and to judge the safe operating interval and dangerous critical point of the battery. It is shown that ternary lithium battery starts to release volatile substances from 100–200℃, and the gases generated are mainly H₂, CH₄ and other small molecules. Above 200℃, ternary lithium battery will continuously release long chain macromolecules containing carbon gas. According to these characteristics, the risks existed in aged ternary lithium batteries can be warned in advance.

Key words: ternary lithium battery; safety; evolved gas; TG-DSC-EI-MS

近年来,在我国大力发展新能源产业的背景下,储能电池项目在国内大范围推广^[1]。受到电化学储能系统安装环境及锂电池自身反应特性的限制,使用电化学储能也面临较大的安全风险,一旦锂电池发生热失控或其他安全问题,极易发生火灾或爆炸。目前锂离子热失控早期预警,还未有统一的国家执行标准。

三元锂电池是一种广泛应用的商业电池,常用于如电子、储能、电动车辆等领域,由于锂电池需要长期连续使用,因此其使用寿命和安全性能会对环境和人民财产、生命安全造成极大影响^[2]。

三元锂电池是很多储能系统的基本单元,整套电化学储能系统是由锂电池密布组合而成,当单体

电池发生故障就会引起热化学反应,进而激发电化学耦合反应^[3],最终发生大规模的着火或爆炸。因此开展电化学储能系统中锂电池的安全监测意义重大。

三元锂电池具有强适应性、便利、可用范围广等特点,可应用于不同环境,为各类电力设施提供能源输出,但是在使用过程中由于放热反应会生成如H₂、CH₄、CO、CO₂、C_nH_m等各种类型的气体,当温度升高,气体长时间在高温环境下累积、膨胀时会发生爆炸、造成火灾等各类安全事故^[4]。

本文选用循环使用500次以上的三元锂电池,在热重质谱联用设备中加热探索电池材料在不同温度下的逸出气体生成种类和特性,通过生成物的起

收稿日期:2023-04-11;修回日期:2023-07-04

基金项目:国家能源集团科技创新项目(GJNY-21-184);国家能源集团科技创新项目(GJNY-22-113);中国神华科技创新项目(SHGF-22-12)

作者简介:赵璐璐(1985-),女,硕士,工程师,研究方向为储能,通讯联系人,lulu.zhao.a@chnenergy.com.cn。

始温度判断三元锂电池的工作安全范围,为电池安全预警提供基础数据^[5]。

1 实验

1.1 样品

选取市场上常见的三元锂电池,循环使用 500 次以上。

1.2 测试设备和方法

实验使用日本理学(Rigaku)公司生产的逸出气体分析仪(TG-skimmer-EIMS),仪器采用 skimmer 采样口,防止二次反应和挥发气体冷凝,反应产物通过 skimmer 采样口直接被分子泵输送到检测器,无停留时间。电离源选用 EI 电离源,质谱选用四级杆质量分析器。

实验条件如下:

载气:氦气(99.999%)流量 100 mL/min;氧气(99.999%)流量 20 mL/min。

燃烧实验:三元锂电池样品量 55.5 mg,氧气流量 20 mL/min,氦气流量 100 mL/min。

热解实验:三元锂电池样品量 18 mg,氦气流量 100 mL/min。

温度范围:室温~850℃,升温速率 10℃/min。

EI 的电离能:70 eV。

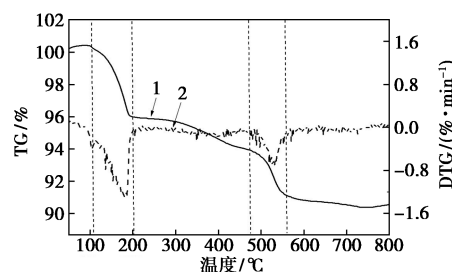
通过与纯化合物的质谱比较确定特征离子气态物质的电流强度及其相对强度,基于等效特性图谱法进行归一化处理得到物质的量^[6]。

2 结果与讨论

2.1 燃烧过程热失重结果分析

非等温 TG 分析以研究热稳定性、生成物热失重,燃烧过程中的热失重曲线如图 1 所示。TG 曲线显示三元锂电池材料的热失重,DTG 曲线是 TG 曲线的导数,显示三元锂电池材料的质量损失率^[7]。三元锂电池材料燃烧反应可分为 4 个清晰的阶段,室温~100℃(第一阶段)、100~195℃(第二阶段)、195~450℃(第三阶段)和 450~600℃(第四阶段),相应的重量损失率为 0.1%、4.36%、1.21% 和 2.82%。在第一阶段中,DTG 曲线的重量损失峰值位于 100℃左右,主要是样品上吸附的 H₂O 的损失带来的质量损耗;在第二阶段中,100~195℃之间有一个极大的失重峰,此处有大量气体生成,电池材料到达第一个物质变化损失区间;在第三阶段中,电池材料处于微量分解阶段,逐步分解生成微量气体;第四阶段是另一个快速分解段,DTG 曲线在 560℃左

右观察到峰值,说明有大量气体产生,600℃以后几乎没有分解反应发生。图 1 中清楚地表明,燃烧反应发生在通氧加热范围内,需要对生成的气体产物进行分析,以获得更详细的信息,更全面了解燃烧过程^[8]。

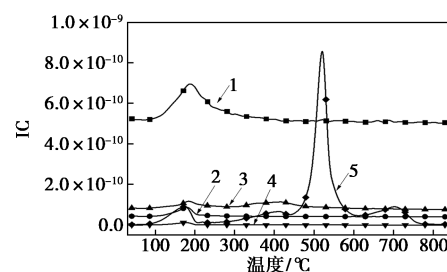


1—TG;2—DTG

图 1 燃烧过程热失重

2.2 燃烧过程 EI 电离源逸出气体定性分析

EI 源的电离能较高,对无机产物辨识度高。主要产物离子流强度如图 2 所示。电池反应过程中几种最主要产物对应的质荷比(m/z)分别是 2、15、18、26 和 44。正常情况下 $m/z = 16$ 为 CH₄,也可能是¹⁶O,因此准确判断 CH₄ 生成时间和趋势需要通过 $m/z = 15$ 判断。



1— $m/z = 2$;2— $m/z = 15$;3— $m/z = 18$;4— $m/z = 26$;5— $m/z = 44$

图 2 燃烧过程逸出气体主要离子流强度

由图 2 可知,第一个阶段 100℃左右, $m/z = 18$ 说明电池材料吸附的 H₂O 在此阶段释放^[9]。第二阶段 100~195℃,其中 $m/z = 2$ 、 $m/z = 15$ 和 $m/z = 44$ 离子流强度较大,说明大量的 CHO 类有机物释放,这些小分子物质在受热分解后产生了 H₂、CH₄、CO₂ 等气体,因此在监控三元锂电池时,如在初期检测到较大含量的 H₂、CH₄ 和 CO₂ 时即可提前发出警示引起监控人员的重视^[10]。第三阶段 195~450℃,监测的各质荷比产物离子流强度变化相对较小。分解的 H₂ 释放量较少,说明在含 O₂ 的环境下 H₂ 可作为判断三元锂电池前期释放的依据^[11],而其他气体仅有少量持续释放。第四阶段 450~600℃, $m/z = 44$ 离子流强度急剧升高,证明此阶段电池材料同

O₂ 发生了强烈的反应,对比 NIST 库查询还可以看到微量可能是 CO、N₂、CO₂ 和烃类物质的碎片。

通过 $m/z=44$ 曲线可以看到三元锂电池材料燃烧反应规律,反应在第三阶段时电池材料中可燃化合物已基本完全燃烧,因此在储能电池使用过程中,如温度超过 400℃,储能电池就已到达不可控状态,随时会有燃烧和爆炸的风险,要时刻监督电池使用过程的温度和实时逸出气体的种类。电池在燃烧过程中还会反应生成少量大分子有机化合物,而生成的离子流强度过高的 CO₂ 会覆盖释放量较少的大分子产物,因此大分子产物需要在不含 O₂ 的热解环境下再次研究。

2.3 热解过程热失重结果分析

热解过程热失重如图 3 所示。可分为两个清晰的阶段:室温~200℃(第一阶段)和 200~850℃(第二阶段),相应的重量损失率为 3.81% 和 4.56%。TG 曲线从第一阶段开始显示持续的失重,DTG 曲线仅在第一阶段出现重量损失峰值,在第二阶段没有明显的峰值出现,说明电池材料在热解反应前期因受热导致大量气体生成,温度超过 200℃后,电池材料极缓慢失重没有发生强烈的吸放热反应,需要进一步对生成的气体产物进行分析,以更全面了解热解过程^[12]。

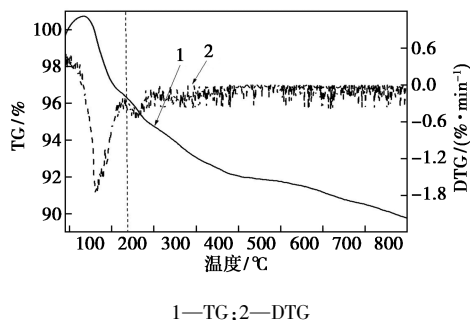
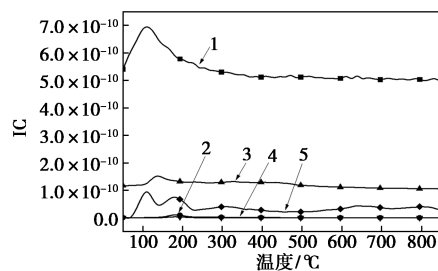


图 3 热解过程热失重

2.4 热解反应过程 EI 电离源逸出气体定性分析

热解过程逸出气体主要离子流强度如图 4 所示。电池反应过程中几种最活跃产物的 m/z 分别为 2、15、18、26 和 44。为准确判断 CH₄ 生成时间和趋势,选取 $m/z=15$ 作为主要判断依据。对比 O₂ 燃烧过程,在第一个阶段 100℃左右以 $m/z=18$ 即电池材料吸附的 H₂O 为主,此外还有 H₂、CH₄ 和 CO₂ 大量生成,生成这些气体的原因是样品上吸附的 H₂O 及 CHO 类有机物质挥发和受热反应生成的 H₂、CO₂、CH₄ 和 C_nH_m。储能电池的结构相对封闭,在电池外部仅留有极小的排放口,电池整体为绝氧

或者仅有微量氧气存在,100~200℃下产生的挥发性气体的膨胀会造成储能电池的内部膨胀,存在极大的爆炸或燃烧风险,因此电池在使用过程中需实时监控,一旦发生 H₂、CH₄、CO₂ 等气体生成质量增加时就需要提高警惕,采取措施避免危险发生^[13]。第二阶段 200~850℃, $m/z=2$ 、15 和 18 等小分子气体释放趋于平缓,这主要与热解反应的特性有关。在热解反应过程中大量有机化合物需要吸热,自身缓慢分解,如 H₂、H₂O、CH₄ 一类的小分子物质在 200℃左右温度下基本完全反应并释放,在高温区主要生成大分子化合物如 C₂、C₃ 及稠环芳香烃类。实验通过对 $m/z=26$ 的 C₂ 类气体监控可以看到较大分子含碳化合物在后期持续缓慢释放,同时 $m/z=44$ 的 CO₂ 也在持续释放。因此在监控三元锂储能电池时,如发现含碳类化合物如 C₂、C₃ 以及 CO₂ 等气体在持续释放时,需要加强关注。电池反应在热解的释放过程中生成的大分子有机化合物包括如苯系物和碳氢化物,更大分子化合物需要更多种手段条件下深入研究。



1— $m/z=2$; 2— $m/z=15$; 3— $m/z=18$; 4— $m/z=26$; 5— $m/z=44$

图 4 热解过程逸出气体主要离子流强度

2.5 三元锂电池燃烧和热解反应过程协同分析

通过对三元锂电池进行的通氧燃烧和无氧热解实验可以看出,工作温度 100~200℃是较为极限的温度,在此温度范围内电池内部材料会发生气体的大量释放,其中以 H₂、CH₄ 类的小分子可燃气体为主,这些气体的渗透挥发性极强,很容易穿透电池外包装被检测仪器捕捉到,可使用质谱类分析仪器实时监控。H₂、CH₄ 等气体释放时如遇到微量明火就会燃烧,继而引发电池内部可燃物质导致火灾,因此在监测到 H₂ 等气体释放时还应将电池隔离处理防止火灾。当温度超过 200℃后,三元锂电池会持续释放含 C 类的大分子类气体,当其工作时如含 C 化合物和 CO₂ 离子流强度逐渐增加时,就需要发出警报引起极大关注,提早预防危险的发生。

3 结论

(1) TG-skimmer-EIMS 可以实时在线分析电池材料的燃烧和热解过程, 实时准确分析反应过程中的逸出气体, 是适合电池材料燃烧和热解实验研究的测试设备, 能得到随温度变化任意时间点的逸出气体数据, 快速准确分析产物, 清晰看到实时反应过程, 实验中不会发生冷凝变质, 并结合 EI 电离源对常规产物准确分析。

(2) 100~200℃ 是三元锂电池受热后产物释放的第一个较高温度点, 在此温度段有大量 H₂、CH₄ 类的小分子可燃气体逸出。电池使用过程中检测到 H₂ 和 CH₄ 等气体时应提前预警, 200℃ 以上三元锂电池会持续释放多碳结构气体, 当检测到 C₂、C₃ 或 CO₂ 等大分子含碳气体持续释放时应隔离检修防止危险发生。

参考文献

- [1] Zeng X, Li J, Singh N. Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(10): 1129-1165.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [3] Liao Z, Zhang S, Li K, et al. A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium ion batteries [J]. Power Sources, 2019, 436: 226879.
- [4] Diaz F, Wang Y, Weyhe R, et al. Gas generation measurement and evaluation during mechanical processing and thermal treatment of spent Li-ion batteries[J]. Waste Management, 2019, 84: 102-111.
- [5] Peng C, Liu F, Wang Z, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system[J]. Power Sources, 2019, 415: 179-188.
- [6] Xia H, Wei K. Equivalent characteristic spectrum analysis in TG-MS system[J]. Thermochemica Acta, 2015, 602: 15-21.
- [7] Zeng X, Li J, Shen B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 295: 112-118.
- [8] Huang Q, Wei K, Xia H D. A novel perspective of dolomite decomposition: Elementary reactions analysis by thermogravimetric mass spectrometry[J]. Thermochemica Acta, 2019, 676: 47-51.
- [9] Li R B, Lu T T, Xie M Z, et al. Analysis on thermal behavior of fluorides and cyanides for heat-treating spent cathode carbon blocks from aluminum smelters by TG/DSC-MS & ECSA [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 18: 1-6.
- [10] Li R B, Chen Q, Xia H D. Study on pyrolysis characteristics of pre-treated high sodium (Na) Zhundong coal by skimmer-type interfaced TG-DTA-EL/PI-MS system[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 170: 79-87.
- [11] Lin Y L, Huang Q, Wei K, et al. Quantitative study on adsorption regeneration characteristics of activated coke using equivalent characteristic spectrum analysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(12): 5080-5086.
- [12] Peng J Q, Chen Y, Wu M, et al. Hydrogen desorption behavior of the hydrides of Zr-Y alloys under Ar and CO₂ atmosphere[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 693: 103-109.
- [13] Castro L, Dedryvere R, Ledeuil J B, et al. Aging mechanisms of LiFePO₄ graphite cells studied by XPS: Redox reaction and electrode/electrolyte interfaces[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(4): A357-A363. ■
- [1] Zeng X, Li J, Singh N. Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(10): 1129-1165.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [3] Liao Z, Zhang S, Li K, et al. A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium ion batteries [J]. Power Sources, 2019, 436: 226879.
- [4] Diaz F, Wang Y, Weyhe R, et al. Gas generation measurement and evaluation during mechanical processing and thermal treatment of spent Li-ion batteries[J]. Waste Management, 2019, 84: 102-111.
- [5] Peng C, Liu F, Wang Z, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system[J]. Power Sources, 2019, 415: 179-188.
- [6] Xia H, Wei K. Equivalent characteristic spectrum analysis in TG-MS system[J]. Thermochemica Acta, 2015, 602: 15-21.
- [7] Zeng X, Li J, Shen B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 295: 112-118.
- [8] Huang Q, Wei K, Xia H D. A novel perspective of dolomite decomposition: Elementary reactions analysis by thermogravimetric mass spectrometry[J]. Thermochemica Acta, 2019, 676: 47-51.
- [9] Li R B, Lu T T, Xie M Z, et al. Analysis on thermal behavior of fluorides and cyanides for heat-treating spent cathode carbon blocks from aluminum smelters by TG/DSC-MS & ECSA [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 18: 1-6.
- [10] Li R B, Chen Q, Xia H D. Study on pyrolysis characteristics of pre-treated high sodium (Na) Zhundong coal by skimmer-type interfaced TG-DTA-EL/PI-MS system[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 170: 79-87.
- [11] Lin Y L, Huang Q, Wei K, et al. Quantitative study on adsorption regeneration characteristics of activated coke using equivalent characteristic spectrum analysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(12): 5080-5086.
- [12] Peng J Q, Chen Y, Wu M, et al. Hydrogen desorption behavior of the hydrides of Zr-Y alloys under Ar and CO₂ atmosphere[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 693: 103-109.
- [13] Castro L, Dedryvere R, Ledeuil J B, et al. Aging mechanisms of LiFePO₄ graphite cells studied by XPS: Redox reaction and electrode/electrolyte interfaces[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(4): A357-A363. ■
- (上接第 120 页)
- [9] 甄建兵, 谷胜群, 等. 清洁环保洗井液的性能评价及现场应用[J]. 长江大学学报, 2019, 16(5): 20-22.
- [10] 卢兴国. 新型高效洗井液体系研究及性能评价[J]. 能源化工, 2020, 41(5): 63-66.
- [11] 付美龙, 黄倩. 一种低渗层气井保护型洗井液体系[J]. 科学技术与工程, 2017, (19): 127-132.
- [12] 梁天博, 马实英. 低渗透油藏水锁机理及助排表面活性剂的优选原则[J]. 石油学报, 2020, 41(6): 745-752.
- [13] 柯从玉, 魏颖琳. 低渗透气藏水锁伤害及解水锁技术研究进展[J]. 应用化工, 2021, (6): 1613-1617, 1621.
- [14] 宿帅. 吉木萨尔致密油储层渗吸特性与水锁伤害评价[D]. 北京: 中国石油大学, 2017.
- [15] 李琳, 王子昭. 基于强化界面润湿调控的多羟基苯磺酸盐驱油剂的合成与性能评价[J]. 化学学报, 2022, (80): 63-68.
- [16] 寇燕如, 刘平. 驱油用阴离子型双子表面活性剂的合成及其性能[J]. 石油化工, 2018, (4): 374-379.
- [17] 张小琴. 新型非离子表面活性剂减缓水锁效应和贾敏效应的应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [18] 徐国雄, 陈华兴. 高渗稠油油田保护储层修井液的研发[J]. 油田化学, 2019, 35(4): 613-617.
- [19] 侯宝峰. 表面活性剂改变岩石表面润湿性及其提高采收率研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2016.
- [20] 吴轶君, 董星言. 苏里格桃 X 区块气藏储层的解水锁剂研究[J]. 石油与天然气化工, 2022, (4): 89-94.
- [21] 李联中, 田浩然. 适合特低渗透油藏的表面活性剂驱油体系研究及应用[J]. 西安石油大学学报, 2022, (3): 86-92.
- [22] Milad Arabloo, Mohammad Hossein Ghazanfari, Davood Rashtchian. Wettability modification, interfacial tension and adsorption characteristics of a new surfactant: Implications for enhanced oil recovery [J]. Fuel, 2016, 185: 199-210.
- [23] 刘雪芬, 康毅力, 罗平亚, 等. 致密砂岩储层水相圈闭损害及防治方法探索[J]. 油田化学, 2017, 34(2): 211-216.
- [24] 田键. 致密砂岩油藏水相圈闭损害实验评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2016. ■