

# 锂离子电池燃烧与灭火产物分析

张明杰, 杨凯, 齐培研, 刘皓, 高飞, 赖银麟

(中国电力科学研究院有限公司新能源与储能运行控制国家重点实验室, 北京 100192)

**摘要:** 随着锂离子电池的商业化发展, 电池本身的安全问题越来越受到社会各界关注。通过对电池燃烧产物的分析, 可以明确燃烧过程中有毒物质的生成机理, 并指导事故发生后的应急与防护措施。本文对锂离子电池燃烧与灭火过程的产物进行了分析, 结果表明: 产物中的有毒物质主要为 HF、CO、醛类等, 灭火过程中 CO 浓度会显著增加, 严重时将危及人员生命。

**关键词:** 锂离子电池; 燃烧产物; 烟气毒性; 热分解产物

**中图分类号:** TM91

## Analysis of combustion and fire extinguishing products of lithium ion battery

ZHANG Mingjie, YANG Kai, QI Peiyan, LIU Hao, GAO Fei, LAI Yilin

(State Key Laboratory of Operation and Control of Renewable Energy & Storage System, China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China)

**Abstract:** With the commercialization of lithium-ion batteries, the safety of the battery itself has attracted more and more attention from all walks of life. Through the analysis of the combustion products of the battery, it is possible to clarify the generation mechanism of toxic substances during the combustion process, and to guide emergency and protective measures after an accident. This article analyzes the products of the combustion and fire extinguishing process of lithium-ion batteries. The results show that the toxic substances in the products are mainly HF, CO, aldehydes, etc. During the fire extinguishing process, the CO concentration will increase significantly, and it will endanger the lives of people in serious cases.

**Keywords:** Lithium-ion battery; combustion products; smoke toxicity; thermal decomposition products

## 0 引言

锂离子电池自商业化应用以来, 已经广泛应用于各种领域, 如储能领域, 电动汽车领域, 通讯领域<sup>[1]</sup>等。随着锂离子电池比能量与性能的不提高, 锂离子电池固有的安全性问题逐渐暴露出来, 最直接的反应就是电池起火甚至爆炸<sup>[2]</sup>。

目前对于锂离子电池燃烧爆炸产物毒性的研究是该领域研究的热点之一。本文从锂离子电池及其材料燃烧产物、常用灭火剂灭火产物方面展开分析, 分析结果有助于明确锂离子电池燃烧与灭火过程中有毒物质的生成机理, 并对锂离子电池火灾用灭火剂的选择、事故处理过程中的人员防护提供有益的借鉴。

---

**作者简介:** 张明杰 (1990-), 男, 中国电力科学研究院有限公司技术工程师, 硕士, 研究方向为锂离子储能电池安全性研究

**通信联系人:** 杨凯(1977-), 男, 中国电力科学研究院有限公司室主任, 教授级高工, 研究方向为大规模锂离子电池储能. E-mail: ykbit@126.com

# 1 锂离子电池燃烧产物分析

## 1.1 锂离子电池各组成部分燃烧产物分析

40

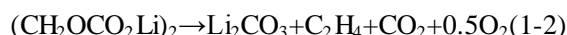
### (1) 正极材料

对于磷酸铁锂正极材料, 燃烧后固相产物为  $\text{FePO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。其中电极物质在燃烧过程中的燃烧产物为  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 而  $\text{FePO}_4$  来自  $\text{LiFePO}_4$  充电过程中的电化学反应, 并非为电极物质的燃烧产物<sup>[3]</sup>。



45

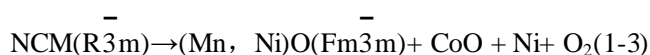
锂离子电池充放电过程中, 不但负极表面会形成一层稳定的固体电解质膜 (SEI 膜), 正极表面也会形成。SEI 膜的热分解反应如下:



50

对于磷酸铁锂正极材料, 燃烧过程产气主要为  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ , 经研究产气种类与荷电状态无关, 在燃烧前的加热阶段,  $\text{CO}$  的产生比较集中, 出现峰值, 但体积分数均小于  $8 \times 10^{-6} \text{g/L}$ , 表现出低毒性<sup>[4]</sup>。

对于三元材料, 高温下分解会产生氧气。三元材料热分解温度在  $250 \sim 350^\circ\text{C}$ <sup>[5]</sup>, 反应方程为<sup>[6]</sup>:



55

但在三元电池体系中, 正极材料与电解液的接触会使得正极材料的分解温度大大降低, 在  $175 \sim 199^\circ\text{C}$  左右开始发生分解, 释放  $\text{O}_2$  催化电解液的分解, 加剧体系内热反应的进行<sup>[7]</sup>, 因此三元电池的热失控温度要比磷酸铁锂电池低很多, 并且由于三元材料的析氧行为, 使得三元电池火灾危险性更高。

### (2) 负极材料

60

电池负极大多采用碳材料。燃烧前 SEI 膜的分解基本不影响负极燃烧产物种类, 主要也是  $\text{CO}$  与  $\text{CO}_2$ , 但在 SEI 膜分解后电解液与负极接触, 与负极中嵌入锂发生反应<sup>[8]</sup>, 生成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和小分子碳氢化合物气体。

### (3) 电解液

65

有机电解液由锂盐和混合有机溶剂组成, 有机溶剂的燃烧主要生成碳氧化物、碳氢化合物、挥发性有机物与水蒸汽, 而锂盐的分解则是  $\text{HF}$  与其他含氟化合物的主要来源<sup>[9]</sup>, 反应方程如下:

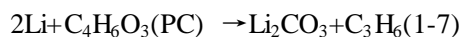
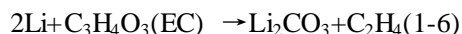


### (4) 电解液与正负极之间的反应

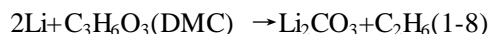
#### ① 电解液与负极之间:

70

由于 SEI 膜的分解不仅会加热电池, 还会使负极失去 SEI 膜的保护作用而导致电解质和碳负极之间发生反应。有机溶剂与碳负极嵌入锂接触后反应, 释放出易燃的碳氢化合物, 例如  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$ <sup>[10]</sup>:



75



②电解液与正极之间:

正极材料分解产生的 O<sub>2</sub>, 为电池中复杂的氧化还原反应提供了氧化剂。还会和电解液发生反应生成气体, 反应方程如下<sup>[11]</sup>:

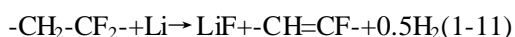


(5) 隔膜

当前商用隔膜材料主要是 PE (聚乙烯)、PP (聚丙烯) 以及二者的复合材料。电池隔膜在 130℃ 左右发生熔融<sup>[12]</sup>。隔膜燃烧可产生 CO、醛、有机酸等。

(6) 其他物质

85 释放 H<sub>2</sub> 的过程是负极嵌入锂和粘合剂之间的反应。Du Pasquier<sup>[13]</sup>等人发现干 PVDF-六氟丙烯共聚物粉末在 350℃ 下与金属锂或 Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> 快速反应, 其机理如下:



正因为有了 H<sub>2</sub> 的产生, 电池在密闭环境中热失控燃烧过程就有了爆燃性, 增加了锂离子电池的危险性。

90 综上所述, 目前常用电池材料的化学特性与燃烧产物如表 1 所示<sup>[14]</sup>。

表 1 电池组分的化学性质及燃烧产物

Tab. 1 Chemical properties and combustion products of battery components

材料种类	材料名称	化学特性及危害
负极材料	碳材料、石墨	强氧化剂反应生成 CO 和 CO <sub>2</sub> , 嵌锂后与水作用生成强碱、自燃, 可与氧气、氮气和酸反应
正极材料	LiCoO <sub>2</sub> LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	燃烧或受热分解产生有毒的锂、钴氧化物 与有机溶剂反应产生有毒气体, 受热分解产生氧气
电解质	LiPF <sub>6</sub>	有强腐蚀性, 受热分解成 PF <sub>5</sub> , 遇水分解成 HF, 燃烧生成 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 等有毒物质
电解质溶剂	EC、PC、DMC、EMC、DME 等	燃烧产生 CO 和 CO <sub>2</sub> , 受热分解产生醛、酮等有害气体, 部分会水解产生甲醇等有机污染物
隔膜	PP、PE 等	燃烧可产生 CO、醛、有机酸等
粘合剂	PVDE 等	受热产生 HF

## 1.2 锂离子电池整体燃烧产物分析

95 在实际燃烧过程中, 电池各材料并非独立燃烧, 而是各材料之间相互反应。电池在高温条件下会发生 SEI 膜的分解、负极嵌入锂与电解液的反应、电解液的自分解反应、隔膜熔化、脱锂正极的分解反应、电极活性材料与电解液的氧化还原反应等, 这些电池内部复杂的化学反应共同影响电池的最终燃烧产物。

100 Larsson F<sup>[15]</sup>通过对锂离子电池热失控过程气体释放的实时检测发现, 挥发性电解液溶剂是热失控之前从电池中排出的主要气体成分。另外还检测到了 CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OCHO, HF 和 CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, Golubkov<sup>[16]</sup>使用气相色谱仪分析了 100% SOC 不同正极材料电池热失控采样气体的成分, 如图 1 所示:

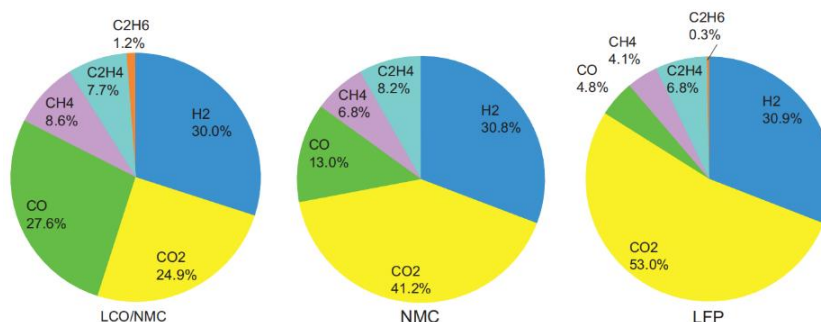


图 1 不同正极材料锂离子电池热失控产气

Fig. 1 Thermal runaway gas production of lithium-ion batteries with different cathode materials

105 经分析, 电池内部的气体主要从电解液热分解阶段开始迅速累积, 正负极与电解液反应产生的各种可燃性气体同电解液蒸汽混合在一起, 使得电池内部压力急剧增大。当电池体系内压力达到一定值后, 可燃气体便会冲破安全阀, 有足够的点火能量后可能发生爆燃。燃烧烟气中含有 HF、CO、醛类等毒性气体, HF 主要来自电解质的水解、燃烧以及与正极之间的反应; 溶剂燃烧后可生成甲醛、甲醇、乙醛、乙醇、甲酸等小分子有机物; 软包装的燃烧

110 或分解也会产生毒性物质。对于电池燃烧烟气的分析, 大多针对于燃烧前的热失控阶段产气研究, 未来还需将实验过程扩大至从热失控开始到燃烧结束, 为电池燃烧过程的烟气毒性评估提供更多的数据支持。

## 2 常用灭火剂产物分析

目前应用于锂离子电池的灭火剂主要有七氟丙烷、全氟己酮、二氧化碳、水、干粉等。

115 (1) 七氟丙烷: 曹丽英等<sup>[17]</sup>研究了 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>F<sub>7</sub> 灭火剂高温热解规律并分析了裂解产物的组成及毒性, 主要无机气体产物为 HF, 有机气体产物为六氟丙烯 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 和 CF<sub>3</sub>CH=CF<sub>2</sub>, 并伴有剧毒气体全氟异丁稀(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CF<sub>2</sub>。虽然氟化物灭火剂灭火效果良好, 但氟化物灭火剂在高温火场中产生的毒性气体不仅危害人身健康, 对火灾现场的仪器设备也有强烈的腐蚀作用。

120 (2) 全氟己酮: C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O 的受热分解产生 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 和 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>[18]</sup>, 因此 C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O 的对火焰的抑制作用可以看作抑制剂 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 和 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 的复合效应。研究发现, 使用全氟己酮灭火过程中还会生成 CO、H<sub>2</sub> 等有毒物质。

(3) 二氧化碳<sup>[19]</sup>: 灭火过程中一般不产生新的有毒气体。

(4) 水: 灭火过程产生 H<sub>2</sub>, 与锂盐反应产生 HF 等毒性物质<sup>[20-21]</sup>。

125 (5) 干粉: 以 ABC 干粉灭火剂<sup>[22]</sup>为例, 主要成分是磷酸铵盐, 受热易分解生成氨气。

通过对常用灭火剂应用过程中的分解产物分析可知, 在灭火过程中使用上述灭火剂都会造成 CO 浓度的明显上升, 这是因为灭火剂的喷入都会导致电池材料的不完全燃烧。在 CO 浓度超过 50ppm 的环境中人就会感觉不适, 超过 200ppm 人就会有生命危险<sup>[23-24]</sup>。电池正常燃烧时 CO 浓度将达到 100ppm 以上, 灭火时由于电池的不完全燃烧 CO 浓度将会更高。氟化物灭火剂的热分解会产生 HF, HF 易溶于水形成氢氟酸, 对人的呼吸道和皮肤都有腐蚀性; 电池燃烧过程中会产生少量 H<sub>2</sub>, 其中大部分会被燃烧过程消耗, 但在使用水灭火时可明显检测到 H<sub>2</sub> 浓度的上升, 增加了灭火过程的危险性。干粉灭火剂热分解产生氨气, 使用后会在空气中残留微小颗粒物, 人吸入后会对呼吸道造成伤害; 二氧化碳灭火剂无污染, 但高浓度的 CO<sub>2</sub> 也会使人产生不良反应。因此在消防灭火过程中, 必须佩戴防毒面具, 穿灭火防

130

135 护服, 做好个人安全防护<sup>[25-26]</sup>。

### 3 结论

本文综述了锂离子电池各材料与整个电池体系的燃烧产物, 分析了七氟丙烷、全氟己酮、二氧化碳、水、干粉灭火剂的灭火产物, 得到如下结论:

140 (1) 燃烧烟气中 HF、CO、醛类等毒性气体, 主要来自于电解质的分解、电解液与正负极之间的反应以及隔膜、粘合剂的燃烧。

(2) 氟化物灭火剂在灭火过程中会产生 HF、CO 等有毒气体; 干粉热分解生成氨气; 水灭火时也会和锂盐反应生成 HF。

(3) 在灭火过程中 CO 浓度的会明显上升, 使用水灭火时, 初期还会导致 H<sub>2</sub> 浓度上升, 增加火灾危险性。

### 145 致谢

本文由国家电网公司总部科技项目“锂离子储能电池灭火技术探索研究”(DG71-18-002)资助。

#### [参考文献] (References)

- 150 [1] Wang Q S, Ping P, Zhao X J, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery [J]. Power Sources, 2012, 21(3): 208-210.
- [2] Rao Z H, Wang S F. A review of power battery thermal energy management [J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2011, 15(9): 4554-4561.
- [3] 高飞, 薛庆瑞, 杨凯等. 荷电状态对锂离子电池正极燃烧产物的影响 [J]. 电子元件与材料. 2014, 33 (3): 40-44.
- 155 [4] SILVERA S, MARIA C, ANGELO D B, et al. Thermoanalytical investigation of iron phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solution [J]. Thermochim Acta, 2002, 383(2): 145-152.
- [5] Gong J, Wang Q, Sun J. Thermal analysis of nickel cobalt lithium manganese with varying nickel content used for lithium ion batteries [J]. Thermochim Acta 2017,655:176-180.
- 160 [6] Nam K-W, Yoon W-S, Yang X-Q. Structural changes and thermal stability of charged LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode material for Li-ion batteries studied by time-resolved XRD [J]. Power Sources 2009,189:515-518.
- [7] Röder P, Baba N, Wiemhöfer HD. A detailed thermal study of a Li[Ni<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>]O<sub>2</sub>/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based lithium ion cell by accelerating rate and differential scanning calorimetry [J]. Power Sources 2014,248:978-987.
- [8] Sun J, Qiu X P, Lai X K. Investigation on the toxic leakage production process of Li-ion battery induced by combustion [R]. Chengdu: Presentation at 8th China-US Electric Vehicle and Battery Technology Workshop, 2013.
- 165 [9] Botte G G, White R E, Zhang Z. Thermal stability of LiPF<sub>6</sub>-EC:EMC electrolyte for lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2001,97:570-575.
- [10] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power lithium-ion cells [J]. Power Sources 2003,113:81-100.
- [11] Padhi AK, Nanjundaswamy KS, Goodenough JB. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochem Soc 1997,144:1188-1194.
- 170 [12] Orendorff CJ. The role of separators in lithium-ion cell safety [J]. Electrochem Soc Interface 2012,21:61-65.
- [13] Du Pasquier A, Disma F, Bowmer T, et al. Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic li-ion batteries [J]. Electrochem Soc 1998,145:472-477.
- [14] Mao B, Chen H, Cui Z, et al. Failure mechanism of the lithium ion battery during nail penetration [J]. Int J Heat Mass Transf 2018,122:1103-1115.
- 175 [15] Larsson F, Bertilsson S, Furlani M, et al. Gas explosions and thermal runaways during external heating abuse of commercial lithium-ion graphite-LiCoO<sub>2</sub> cells at different levels of ageing [J]. Power Sources 2018,373:220-231.
- [16] Golubkov AW, Fuchs D, Wagner J, et al. Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes [J]. RSC Adv 2014,4:3633-3642.
- 180 [17] 曹丽英, 张品, 张永丰等. 七氟丙烷灭火剂热解规律研究 [J]. 消防科学与技术. 2014, 33(12): 1426-1428.
- [18] Gatsonides J G, Andrews G E, Phylaktou H N, et al. Fluorinated halon replacement agents in explosion inerting [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2015, 36:544-552.
- [19] LI Yi, YU Dongxing, ZHANG Shaoyu, et al. On the fire extinguishing tests of typical lithium-ion battery [J]. Journal of Safety and Environment, 2015, 15(6): 120-125.
- [20] Summer S M. Flammability Assessment of Lithium-Ion and Lithium-Ion Polymer Battery Cells Designed for

- 185 Air-craft Power Usage[M]. US Department of Transportation,Federal Aviation Administration, 2010.  
[21] Maloney T. Extinguishment of Lithium- Ion and Lithium Metal Battery Fires[M]. US Department of Transportation,Federal Aviation Administration, 2014.  
[22] RAO H, HUANG Z, ZHANG H, et al. Study of fire tests and fire safety measures on lithium ion battery used on ships[C]//Transportation Information and Safety (ICTIS), 2015 International Conference on IEEE, 2015.
- 190 [23] Sun J , Dong Z C , Li J G. Toxity analysis and test methods for EV Li-ion battery and materials[C]//Presentation at 5th China-US Electric Vehicle and Battery Technology Workshop, Hangzhou,2012.  
[24] Sun J, Qiu X P, Dong Z C, Li J G. Safety and toxity analysis for materials of EV power Li-ion battery [C]//Argonne National Laboratory : 4th US-Cina Electric Vehicle and Battery Technology Workshop, 2011.
- 195 [25] Eshetu G G, Marlair G. In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium-ion batteries[J]. Phys Chem, 2013, 15(2): 9145-9149.  
[26] Ribiere P, Marlair G. Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry[J]. Energy Environ, 2012, 5: 5271.