

引文格式:

陈朝阳. 锂离子电池电解液环境友好研究 [J]. 集成技术, 2024, 13(4): 98-107.

Chen ZY. Environmental friendliness study of electrolyte of lithium-ion battery [J]. Journal of Integration Technology, 2024, 13(4): 98-107.

锂离子电池电解液环境友好研究

陈朝阳*

(清华大学深圳国际研究生院 深圳 518055)

摘 要 典型的锂离子电池电解液采用等摩尔比例的碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯构成的混合溶剂, 每 1 L 混合溶剂加 1 mol 的锂盐 (LiPF_6)。理论计算表明, 典型比例的电解液在 28 °C 的饱和蒸气压浓度为不燃浓度。试验测试证明, 在 28 °C 下, 砂轮打磨不锈钢棒产生的机械火花、灶具点火器的 13 kV 电火花、燃烧的烟头不能点燃典型比例的电解液。在理论推算和实践中, 电解液燃烧的主要产物是水和二氧化碳, 有害物质含量少。电解液品质要求: 氢氟酸质量分数不超过 10^{-5} , 遇水形成氢氟酸质量分数不超过 4%。在《危险废物鉴别标准通则》(GB 5085.7—2019) 中, 这种低浓度的氢氟酸为环境无害物质。根据《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ 169—2018): 要选择容积最大的单桶溶剂来计算形成的氢氟酸, 不得超过 1 t 的临界值。电解液桶有两种容积, 即每桶 200 kg 或每桶 1 t, 泡水形成的氢氟酸为 8 kg 或 40 kg, 低于临界值 1 t, 对应环境风险潜势为 I, 评价等级为简单分析方式。

关键词 锂离子电池; 环境; 电解液; 六氟磷酸锂; 氢氟酸

中图分类号 TB34 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20221114002

Environmental Friendliness Study of Electrolyte of Lithium-ion Battery

CHEN Zhaoyang*

(Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Shenzhen 518055, China)

*Corresponding Author: chency20@tsinghua.org.cn

Abstract The typical lithium-ion battery electrolyte was mixed with equal molar ratio of ethylene carbonate and methyl ethyl carbonate as solvent, added 1 mol of lithium salt LiPF_6 in 1 L solvent. Theoretical calculations showed that the saturation vapor pressure concentration of typical electrolytes at 28 °C was at non combustible concentration; experiments verified that at 28 °C, the mechanical sparks generated by grinding stainless steel rods with grinding wheels, the 13 kV electrical sparks from stove igniters and the burning cigarette butts could not ignite the electrolyte. The main products of electrolyte combustion in theory and practice were water and carbon dioxide, with low levels of harmful substances. The weight content of hydrofluoric acid was less than 10^{-5} in quality standard, was less than 4% when the electrolyte encountering with water; based on Chinese

收稿日期: 2022-11-14 修回日期: 2023-09-21

作者简介: 陈朝阳 (通讯作者), 安全高级工程师、兼职教授, 研究方向为锂离子电池安全环保和制造工厂安全, E-mail: chency20@tsinghua.org.cn.

national standard GB 5085.7—2019 *Identification standards for hazardous waste General rules*, this low concentration of hydrofluoric acid was environmentally friendly substance. Based on the industry standard HJ 169—2018 *Technical Guidelines for Environmental Risk Assessment on Projects*, the critical value of hydrofluoric acid was 1 ton. Based on the standard, the biggest volume of one tank was 200 kg or 1 ton, hydrofluoric acid when the electrolyte encountering water was less than 8 kg or 40 kg what was not exceeded the critical value, so the corresponding environmental risk potential was type I, and the evaluation level was a simple analysis method.

Keywords lithium-ion battery; environment; electrolyte; LiPF_6 ; HF

1 引言

锂离子电池电解液是混合物，典型的溶剂成分包括：主要溶解锂盐的环状酯，如碳酸乙烯酯；主要降低黏度的线性酯，如碳酸甲乙酯或碳酸二乙酯等；锂盐 (LiPF_6)。由于电解液存在锂盐，且锂盐遇水反应形成有害物质氢氟酸 (HF)，因而被误解是有毒物质^[1-5]，对环境有毒^[5-7]。

本研究科学地测量了电解液的环境特征参数，澄清了误解。本文首先研究了锂离子电池在存储和工作环境下不易点燃的特征，理论计算了工作环境温度为室内 28 °C 时典型配比的电解液的饱和蒸气压在不燃浓度；试验测试用工作常见的 3 类点火源都不能点燃典型比例的电解液，3 类点火源分别是砂轮打磨不锈钢棒形成的机械火花、灶具点火器的 13 kV 放电电火花、燃烧的烟头。其次，电解液燃烧的方程式确定了燃烧的主要产物是水和二氧化碳，产生极少的环境有害物质，燃烧产生的一氧化碳浓度在可忽略程度。最后，研究了电解液品质要求：氢氟酸质量分数不超过 10^{-5} ，遇水形成的氢氟酸质量分数不超过 4%，这种低浓度的氢氟酸对照国家标准 GB 5085.7—2019 为环境无害物质。行业标准 HJ 169—2018 《建设项目环境风险评价技术导则》^[8] 规定：氢氟酸的临界值为 1 t，依照该标准选择单个容器 (最大容积 200 kg 或 1 t)，经计算，遇水

形成的氢氟酸重量不超过 8 kg 或 40 kg，低于临界值，所以，环境风险潜势力为 I 级，做简单分析即可。

2 工作场景温度的电解液蒸气浓度在不燃浓度

溶剂温度和饱和蒸气压满足安东尼公式 (Antoine formula)^[9-12]。本文和标准 T/SPSTS 041—2022 《锂离子电池用化学品安全规范》^[13] 采用安东尼公式计算电解液在工作场景温度的饱和蒸气压浓度，如公式 (1) 所示。

$$\lg P = \frac{k}{T} + b \quad (1)$$

其中， P 为某个温度对应的饱和蒸气压，单位为 Pa； k 为直线方程的斜率，无量纲； T 为热力学温度，单位为 K； b 为直线方程的截距，无量纲。

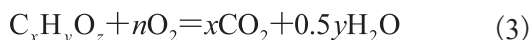
安东尼公式是直线方程，用两个坐标点即可确定直线方程的参数，即斜率和截距。电解液的两个坐标点是熔点 (熔点对应的饱和蒸气压值为 10 Pa) 和沸点 (沸点对应的饱和蒸气压值为 101 300 Pa)。通过两点坐标法计算出直线方程的斜率和截距后，就可以计算出某个工作场景的温度对应的饱和蒸气压，饱和蒸气压除以标准大气压值就是此温度溶剂对应的蒸气浓度。根据蒸气浓度是否在爆炸下限和爆炸上限，可判断此温度

下的溶剂蒸气能否燃烧。

在电解液溶剂成分中, 碳酸乙烯酯为环状酯, 主要溶解锂盐 (LiPF_6), 它的熔点为 $35\sim 38\text{ }^\circ\text{C}$, 室温下为固体物质, 不能像液体一样流动。电解液中溶解锂盐能力弱、室温是液体的成分为碳酸甲乙酯或碳酸二甲酯等链状酯, 常见电解液溶剂的熔点、沸点^[14], 以及计算的安东尼公式的斜率和截距如表 1 所示。

混合溶剂的饱和蒸气压等于各个成分的饱和蒸气压与其各成分的摩尔数比例的乘积的累加值, 如公式(2)所示。碳氢氧元素分子燃烧, 即充分氧化反应的方程式如公式(3)所示。每 1 mol 有机溶剂燃烧需要的氧气分子量如公式(4)所示。该混合有机溶剂的爆炸下限如公式(5)所示。

$$P_x = \sum P_i \times M_i \quad (2)$$



$$n = x + 0.25y - 0.5z \quad (4)$$

$$\text{LEL} = \frac{1}{4.76 \times (2n - 1) + 1} \quad (5)$$

其中, P_x 为混合溶剂的饱和蒸气压, 单位为 Pa; P_i 为第 i 种溶剂成分的饱和蒸气压, 单位为 Pa; M_i 为第 i 种成分的摩尔比; $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 为有机溶剂的分子式; n 为每 1 mol 溶剂燃烧消耗的氧气

分子量(单位为 mol); LEL 为溶剂的爆炸下限(即最小点燃浓度)。

在电解液房内, 计算两种典型配比的电解液的爆炸下限和饱和蒸气压, 如表 2 所示。本课题研究原理推算结果和实际测试一致, 即室内工作场景的 3 种点火源不能点燃典型比例的电解液。室内温度选择 $20\sim 28\text{ }^\circ\text{C}$, 3 类工作场景的点火源为: (1) 用砂轮打磨不锈钢棒等机械火花 1 min, (2) 灶具点火器的 13 kV 电火花 1 min, (3) 燃烧烟头抛入电解液和距离电解液 10 mm 测试 1 min 和 5 min, 测试在 $28\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。如图 1 所示。

3 电解液存储运输和使用场景

电解液运输使用不锈钢桶。电解液用不锈钢桶当容器, 每桶 200 kg 容积用于消费电池, 每桶 1 000 kg 容积用于动力电池。不锈钢桶的内部充填有氮气或氩气, 头部有金属护脖。两个直径为 12.5 mm 的管道插入电解液桶内, 其中一个管道为气管, 另一个为电解液输送管道。气管在电解液桶的上方位置。电解液输送管道伸入到电解液桶的弧形底部中间位置。头部的金属护脖担当防撞和滴落围堰, 如图 2 所示。

表 1 典型电解液溶剂成分的饱和蒸气压

Table 1 Vapor pressure of typical electrolyte solvent element

物质	简称	熔点 ($^\circ\text{C}$)	沸点 ($^\circ\text{C}$)	直线方程斜率	直线方程截距	室内 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 饱和蒸气压 (kPa)	室内 $28\text{ }^\circ\text{C}$ 饱和蒸气压 (KPa)	室外地面 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 饱和蒸气压 (KPa)
碳酸乙烯酯	EC	36.4	248	-3.051	11	0.003	0.005	0.050
碳酸丙烯酯	PC	-48.8	242	-1.590	8	0.463	0.646	2.078
碳酸二乙酯	DEC	-74.3	126	-1.585	9	3.699	5.151	16.521

表 2 电解液混合物的饱和蒸气压的浓度

Table 2 Concentration of saturated vapor pressure of electrolyte mixture

典型电解液 (EC 与 DEC 摩尔比)	n (mol)	室温 (25 ± 3) $^\circ\text{C}$ 对应的 LEL (%)	$60\text{ }^\circ\text{C}$ 对应爆炸下限值 LEL_2 (%)	$20\text{ }^\circ\text{C}$ 饱和蒸气压浓度 (%)	$28\text{ }^\circ\text{C}$ 饱和蒸气压浓度 (%)	$60\text{ }^\circ\text{C}$ 饱和蒸气压浓度 (%)
50%EC : 50%DEC	3.0	4.0	3.6	1.8	2.5	8.2
40%EC : 60%DEC	3.6	3.3	2.9	2.2	3.1	9.8

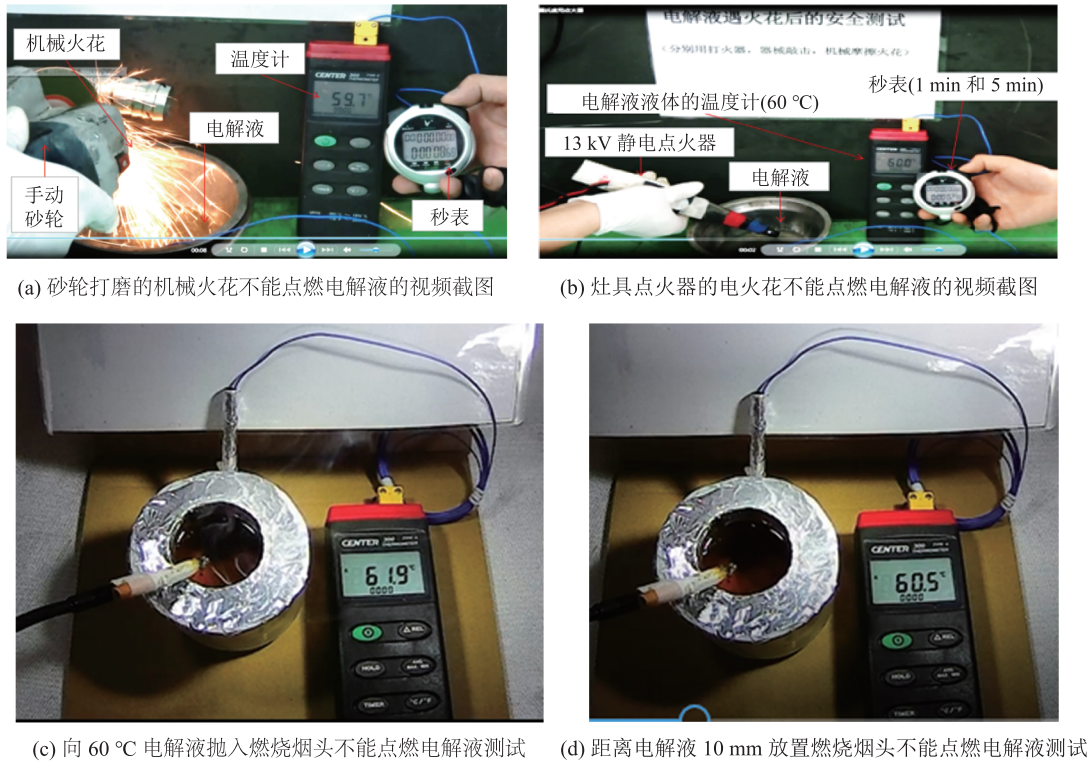


图 1 工作场景点火源不能点燃电解液测试图

Fig. 1 Test photo of ignition source in work scenes could not ignite electrolyte

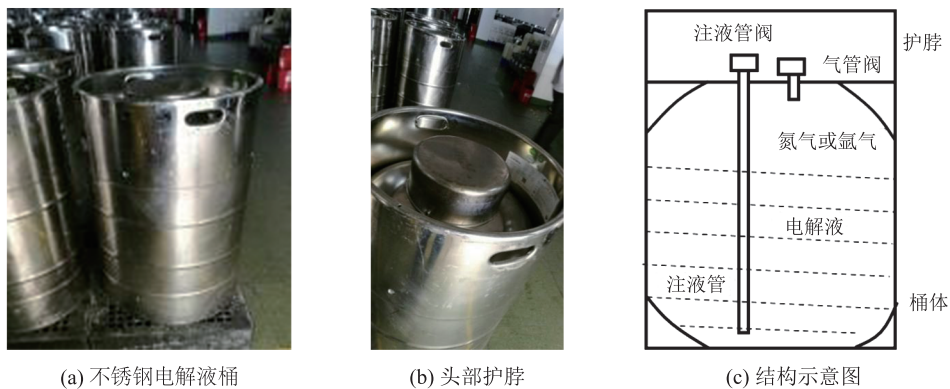


图 2 不锈钢电解液桶的照片和结构

Fig. 2 Photo and structure of stainless tank with electrolyte

每次盛装电解液前，电解液桶必须通过憋压防泄露测试。如果密封失效，则会有微量水分进入电解液，并导致电池的化成曲线和容量异常。因此，借助在线品质监控，混有水分杂质的电解液能立刻被发现和挑出，不会逃脱到下一步工序。

生产线的灌装区域放置电解液桶。每个电解液桶利用惰性气体作驱动力，在开关阀门配合下，通过密封的不锈钢管道或透明的铁氟龙管道输送到密封的注射电解液设备。注射电解液设备的注射电解液工位采用密封腔体，在腔体里面抽真空方式进行注射电解液和密封外壳。密封腔

体和真空度可保证电解液液体蒸气不易挥发到环境中,不接触水分。

一方面因为电解液极高纯度的品质要求,只能在干燥环境使用;另一方面行业控制环境到位,从 1999 年至今,整个锂离子电池行业没有因为电解液泄露导致环境事故和燃烧事故发生。这些品质和工序要求已经写入标准 T/SPSTS 041—2022《锂离子电池用化学品安全规范》,实现了经验固化,进一步减少出错概率。

电解液存储和运输使用的容器有两种,手机、笔记本、平板、穿戴产品使用的消费电池的电解液桶容量为 200 kg,电动汽车、储能产品使用的动力电池的电解液桶容量为 1 000 kg。电解液品质要求的原料总氢氟酸含量低于 50×10^{-6} ;如果操作失误电解液遇到水,从反应方程计算,产生的氢氟酸含量不超过 4%,实际测试确实如此。根据 HJ 169—2018《建设项目环境风险评价技术导则》^[8],氢氟酸的临界量为 1 t,标准要求选择单个容器的最大体积作为泄露量来参与计算评估,那么单桶 200 kg 或 1 000 kg 的电解液泄露遇水形成的氢氟酸重量不超过 8 kg 或 40 kg,低于临界值,环境风险潜势为 I 级,做简单分析即可。

4 电解液遇水形成的氢氟酸浓度在环境无毒程度

行业论文提到锂离子电池的锂盐遇水形成氢氟酸^[15-19],氢氟酸导致环境危害^[20-24]。电解液品质控制要求氢氟酸(HF)质量分数不超过 10^{-5} 。每 1 L 电解液含有 1 mol 的锂盐(LiPF_6),遇水全部反应形成氢氟酸质量分数不超过 4%,计算过程参考团体标准 T/SPSTS 043—2022《锂离子电池工厂职业卫生规范》^[25],即反应方程式 $\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{LiF} + \text{POF}_3 + 2\text{HF}$ 。物质的摩尔质量(单位为 g/mol):固体 LiPF_6 为 152,液体 H_2O 为 18,固体 LiF 为 26,气体 POF_3 为 104,气体 HF 为 20。每 1 L 电解液有 1 mol 锂盐(LiPF_6),每 1 L 电解液约重 1 000 g,那么,经充分反应后,形成的氢氟酸质量分数 = $(2 \text{ mol} \times \text{氢氟酸摩尔质量}) \div \text{每升电解液质量} = 4\%$ 。

查阅欧洲化学品管理署(ECHA)中 LiPF_6 和 HF 的急性毒性^[26-27],转化为对应含量的急性毒性值,依照《危险废物鉴别标准通则》(GB 5085.7—2019),判断为环境无毒物质,废物为非危废物质,如表 3 所示。

表 3 电解液毒性物质含量分析

Table 3 Concentration analysis of toxic content in electrolyte

物质	毒性物质含量	纯物资的急性毒性数据	电解液中含量物质的毒性	对照 GB 5085.7-2019 和其包含的 GB 5085.2-2007 确定危险废物	对照 GB3000.28—2013 是否对水生生物有毒性
电解液中 LiPF_6	15.2%	100%的 LiPF_6 , 对应毒性数据 $\text{EC}_{50}(4 \text{ d}, \text{鱼类}) = 51 \text{ mg/L}$, $\text{NOEC}(21 \text{ d}, \text{鱼类}) = 4 \text{ mg/L}$; 急性毒性: 鼠经口 $\text{LD}_{50} = 50 \sim 300 \text{ mg/L}$	15.2%的 LiPF_6 , $\text{EC}_{50}(4 \text{ d}, \text{鱼类}) = 356 \text{ mg/L}$, $\text{NOEC}(21 \text{ d}, \text{鱼类}) = 26 \text{ mg/L}$; 急性毒性: 鼠经口 $\text{LD}_{50} = 329 \text{ mg/L}$ 。如果废弃到环境中,遇水,形成质量分数 $\leq 4\%$ 的氢氟酸物质	急性毒性经口液体 $\text{LD}_{50} > 500 \text{ mg/L}$ 为无毒,经皮 $\text{LD}_{50} > 1\ 000 \text{ mg/kg}$ 为无毒。废弃物遇水形成质量分数为 4% 的氢氟酸在环境无毒程度	急性毒性 $\text{EC}_{50} > 500 \text{ mg/L}$ 无毒,慢毒 $\text{NOEC} > 1 \text{ mg/L}$ 为无毒。废弃物遇水形成质量分数为 4% 的氢氟酸对水生生物无毒程度
电解液物料中 HF	$\leq 10^{-5}$	100%的 HF, 水溶性 1 000 g/L, 对应毒性数据 $\text{EC}_{50}(4 \text{ d}, \text{藻类}) = 43 \sim 122 \text{ mg/L}$, $\text{NOEC}(14 \text{ d}, \text{藻类}) = 50 \sim 200 \text{ mg/L}$, 急性毒性呼吸: 鼠 $\text{LC}_{50}(60 \text{ min}) = 1\ 307 \times 10^{-6} = 1\ 167 \text{ mg/m}^3$	10^{-5} 的 HF, $\text{EC}_{50}(4 \text{ d}, \text{藻类}) = 4.3 \times 10^6 \text{ mg/L}$, $\text{NOEC}(14 \text{ d}, \text{藻类}) = 5 \times 10^9 \text{ mg/L}$, 急性毒性呼吸: 鼠 $\text{LC}_{50}(60 \text{ min}) = 1.2 \times 10^9 \text{ mg/m}^3$	对照标准,电解液中质量分数为 5×10^{-5} 的 HF 为非危险废物程度	对照标准,电解液中氢氟酸质量分数为 5×10^{-5} 时对水生生物无害
电解液遇水形成氢氟酸	$\leq 4\%$		4%的 HF, $\text{EC}_{50}(4 \text{ d}, \text{藻类}) = 1.1 \times 10^4 \text{ mg/L}$, $\text{NOEC}(14 \text{ d}, \text{藻类}) = 1.3 \times 10^3 \text{ mg/L}$, 急性毒性呼吸: 鼠 $\text{LC}_{50}(60 \text{ min}) = 2.9 \times 10^4 \text{ mg/m}^3$	对照标准,电解液遇水形成质量分数为 4% 的氢氟酸废物为非危险废物	对照标准,电解液遇水形成质量分数为 4% 的氢氟酸对水生生物无害

标准 T/SPSTS 018—2021《无损环境的锂离子电池工厂规范》^[28]附录 B 显示, 电解液测试结果为环境无毒物质: (1) 测试结果为小鼠经口 $LD_{50} > 2\ 000\ \text{mg/kg}$, 对照《危险废物鉴别标准通则》(GB 5085.7—2019) 判断为环境无毒的非危废物质, 测试报告编号: 1517070109, 测试机构: 上海化工研究院检测中心。(2) 测试结果为兔子经皮 $LD_{50} > 2\ 000\ \text{mg/kg}$, 对照《危险废物鉴别标准通则》(GB 5085.7—2019) 为环境无毒非危废物质, 测试报告编号: 15180110062, 测试机构: 上海化工研究院检测中心。测试结果和表 3 的原理推导一致。

5 电解液燃烧物质被厂房风速稀释到无害浓度

电解液运输和存储用 200 kg 或 1 000 kg 的不锈钢桶。注射工艺中, 每个手机电池的注射量为 3~5 g, 每个电动汽车或储能用动力电池的注射量为 300~500 g。

HJ 169—2018《建设项目环境风险评价技术导则》^[8]的火灾产生污染物计算见公式(6)。

$$G_{\text{CO}} = 2.33q \times C \times Q \quad (6)$$

其中, G_{CO} 为一氧化碳产生量, 单位为 kg/s; q 为不燃烧比例, 取值 6.0%; C 为物质中碳含量; Q 为参与燃烧物质量, 单位为 kg/s。

评价单元为 1 桶 200 kg (消费电池用) 或 1 000 kg (动力电池用) 电解液, 燃烧时间可分为 3 min、5 min、10 min, 这是使用初起火灾用时 3~5 min 就被控制住的情况。

等摩尔比的碳酸乙烯酯(分子式 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$) 和碳酸二乙酯(分子式 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) 的等效分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$, 对应碳含量 = $(7 \times 12) \div (7 \times 12 + 10 \times 1 + 6 \times 16) = 44\%$ 。

锂离子电池行业安全标准要求排烟风机能力为 12 次/h, 那么在典型防火分区的最大尺寸为长度 60 m、宽度 60 m、高度 5 m 的电解液车间, 对应车间排烟风量 = $(60 \times 60 \times 5) \times 12 \div 3\ 600 = 60\ \text{m}^3/\text{s}$ 。车间最小风速标准要求捕获风速 0.5 m/s, 对应的厂房新风量 = $(60 \times 60 \times 0.5) = 1\ 800\ \text{m}^3/\text{s}$; 如果实践中提升风速到常见风速, 即 2.0 m/s, 对应的厂房新风量 = $7\ 200\ \text{m}^3/\text{s}$ 。

燃烧产生的一氧化碳被厂房新风量稀释, 稀释后的 CO 浓度如表 4 所示。

国标 GBZ 2.1—2019《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素》列出: 一氧化碳在非高原地区, 时间加权平均值(PC-TWA) 为 $20\ \text{mg}/\text{m}^3$, 对应体积分数为 1.6×10^{-5} ; 短时间值(PC-STEL) 为 $30\ \text{mg}/\text{m}^3$, 对应体积分数为 2.4×10^{-5} 。由表 4 可知, 符合厂房建造标准要求的通风风速能够将一氧化碳气体稀释到工作环境无害浓度。大气中超过 90% 的一氧化碳被土壤吸收, 和土壤中的 OH^- 反应形成 CO_2 , 反应方程式为 $\text{CO} + \text{OH}^- = \text{CO}_2 + \text{H}^+$ 。

6 泡水形成氢氟酸浓度和燃烧气体浓度在可忽略程度

HJ 169—2018《建设项目环境风险评价技术导则》提到用概率计算风险。遵照功能安全基础

表 4 每桶电解液燃烧产生的一氧化碳含量

Table 4 CO product volume of one tank electrolyte firing

每桶电解液质量 (kg)	燃烧时间 (s)	参与燃烧物质量 (kg/s)	产生一氧化碳的量 (kg/s)	厂房风速 0.5 m/s 稀释一氧化碳体积浓度	厂房风速 2.0 m/s 稀释一氧化碳体积浓度
200	300	0.7	0.04	0.002%	5.0×10^{-6}
200	600	0.3	0.02	0.001%	2.5×10^{-6}

标准 IEC 61508-2:2010 进行故障树分析^[29-31], 计算内涝泡水形成氢氟酸及电解液燃烧的概率。

城市内涝导致水流入电解液桶的概率计算如下(计算风险概率为 1×10^{-100} , 为可忽略风险程度)。

(1) 电解液管道一段要布置在天花板上, 天花板高度的典型值为 4.50 m, 那么, 驱动电解液管道的压力应不低于天花板高度对应的压力。

(2) 根据北京市水务局发布的《城市积水内涝风险地图》, 积水深度档位值划分为 15 cm 为内涝低风险, 27 cm 为内涝中风险(汽车排气管进水熄火程度), 40 cm 为内涝高风险(部分建筑一层进水程度); 60 cm 为内涝高风险(汽车吸气管进水熄火、地铁口进水、行人站不稳程度)。

(3) 对泡水高度数据分布做工艺能力分析, 上限值为天花板高度, 即 4.50 m, 平均值为内涝高风险值, 即 0.60 m, 标准差为 0.05 m, 工艺能力系数 = (上限值 - 平均值) \div (3 \times 标准差) = 26, 残余风险率 = $1 - \text{NORMSDIST}(3 \times \text{工艺能力系数}) = 1 \times 10^{-100}$, 为可忽略风险。

电解液燃烧概率的计算如图 3 所示, 计算结

果为可忽略风险程度。

7 讨论与分析

关于锂离子电池电解液对环境的风险评价, 很多研究认为, 电解液有锂盐(LiPF₆), 是环境有害物质, 锂盐遇到水形成氢氟酸(HF), 是有害物质, 并提出了过度监管要求, 增加了成本浪费。

本课题研究使用了欧盟化学品管理局(ECHA)的数据, 对比专业测试机构的检测数据, 使用团体标准的计算模型, 推导计算了电解液遇水产生氢氟酸的浓度, 并计算了电解液燃烧的概率和产生的 CO 气体浓度, 确定了电解液对环境友好的特征。支持理由为: 电解液的锂盐遇到水会形成微量的氢氟酸, 原料质量分数不超过 10^{-5} , 遇水完全反应形成的氢氟酸质量分数不超过 4%, 对照《危险废物鉴别标准通则》(GB 5085.7-2019) 危险废物鉴别标准, 为环境无毒物质、非危废物质; 对照《化学品分类和标签规范第 28 部分 对水生环境的危害》(GB 30000.28-2013) 标准为水生物无毒物质。这个结论和物质

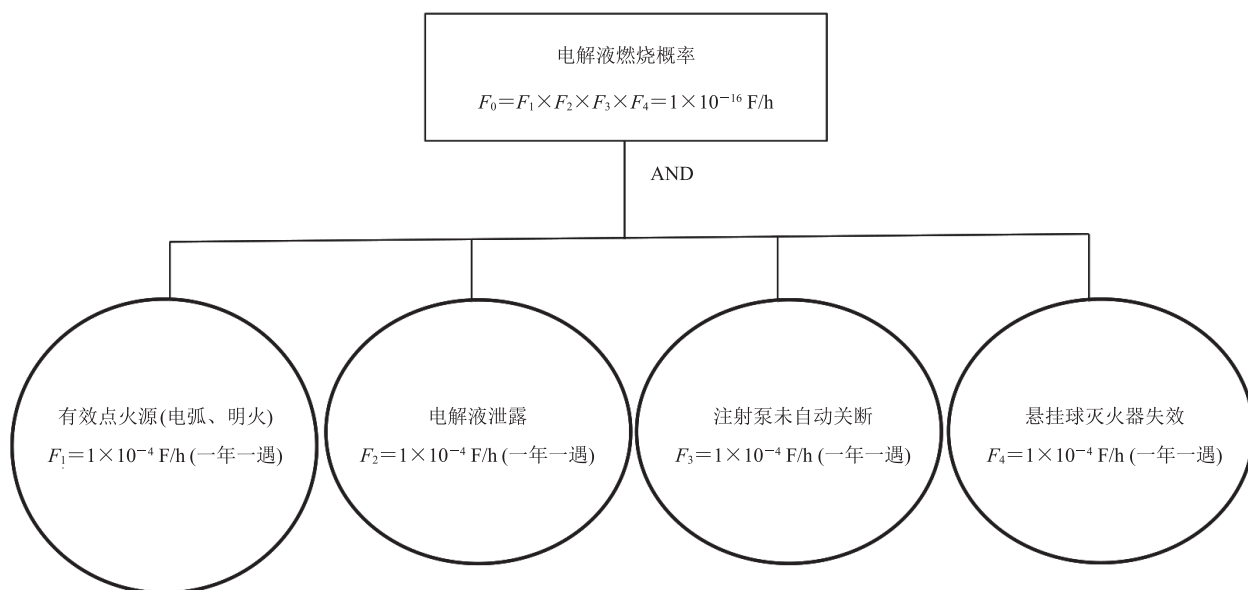


图 3 电解液燃烧失效树分析图

Fig. 3 Failure tree analysis of electrolyte firing

危险说明书(MSDS)要求用大量水冲洗沾染到眼睛、鼻子、嘴巴、皮肤的电解液的安全处置方法一致。

在工作场景温度(室内 20~28 °C), 工作场景的 3 类点火源(如机械火花、静电火花、燃烧烟头)不能点燃典型配比比例的电解液是因为该温度条件下, 典型比例的电解液的饱和蒸气压对应浓度在不燃浓度。依照《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ 169—2018)标准, 选择单位体积最大的单个容积计算风险, 如果强制点火燃烧一桶电解液(消费电池电解液每桶容积 200 kg 和动力电池电解液每桶容积 1 000 kg), 燃烧产生的一氧化碳可被厂房标准要求的新风稀释到无害浓度。

8 结 论

本文分析了欧洲化学品管理局(ECHA)数据、专业测试机构测试报告、锂离子电池行业的安全环保团体标准, 证明了典型锂离子电池电解液是环境友好的物质。锂离子电池中含有的锂盐 LiPF_6 遇到水会形成有害物质氢氟酸(HF), 但是含量极低, 浓度为环境无害程度。本文从原理推导了典型电解液遇到水形成的氢氟酸质量分数不超过 4%, 这种低浓度的氢氟酸依照《危险废物鉴别标准通则》(GB 5085.7—2019)对环境无毒, 对人体无害。本文推导结果和电解液的物质危险说明书(MSDS 或 SDS)中规定用大量的水冲洗沾染皮肤、眼睛、嘴巴的电解液的做法一致。工作场景室内温度 20~28 °C, 计算电解液的饱和蒸气压浓度在不燃浓度, 试验测试用工作场景的 3 种点火源, 即砂轮打磨不锈钢棒形成的机械火花、灶具点火器形成的 13 kV 放电的电火花、燃烧的烟头, 不能点燃电解液。电解液燃烧概率低, 燃烧产生的有害气体少, 燃烧产生的有害物质浓度在可忽略的风险程度, 对环境友好。本课程研究内容已经写入了锂离子电池相关的安全、

卫生、环保的团体标准, 如《无损环境的锂离子电池工厂规范》(T/SPSTS 018—2021), 《锂离子电池用化学品安全规范》(T/SPSTS 041—2022), 《锂离子电池工厂职业卫生规范》(T/SPSTS 043—2022)。本研究可以澄清误解, 科学理解电解液的环境友好特征, 利于行业正确理解和推广使用环境友好的电解液。

参 考 文 献

- [1] Liu Y, Yang K, Zhang M, et al. The efficiency and toxicity of dodecafluoro-2-methylpentan-3-one in suppressing lithium-ion battery fire [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 65(2): 532-540.
- [2] Van Deun K, Hatch H, Jacobi S, et al. Lithium carbonate: updated reproductive and developmental toxicity assessment using scientific literature and guideline compliant studies [J]. *Toxicology*, 2021, 461: 152907.
- [3] Peng Y, Yang LZ, Ju XY, et al. A comprehensive investigation on the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with LiFePO_4 cathode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120916.
- [4] Qiao Y, Wang SP, Gao F, et al. Toxicity analysis of second use lithium-ion battery separator and electrolyte [J]. *Polymer Testing*, 2020, 81: 106175.
- [5] Sironval V, Reylandt L, Ibouaadaten S, et al. Respiratory hazard of Li-ion battery components: elective toxicity of lithium cobalt oxide (LiCoO_2) particles via IL-1 β and HIF-1 α [J]. *Toxicology Letter*, 2018, 295: 189-190.
- [6] 郭桐. 基于摩擦纳米发电机的汽车能量收集与自驱动车载传感器的研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
Guo T. Research on automotive energy collection and self driving vehicle sensors based on friction nanogenerators [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [7] Larcher D, Tarascon JM. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage [J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(1): 19-29.

- [8] HJ 169—2018. 建设项目环境风险评价技术导则 [S].
HJ 169—2018. Technical guidelines for environmental risk assessment on projects [S].
- [9] 陈玮, 陈志强, 温沁雪, 等. 利用剩余污泥驯化提取聚羟基烷酸脂的研究 [J]. 给水排水, 2010, 46(S1): 131-134.
Chen W, Chen ZQ, Wen QX, et al. A study on domestication and extraction of polyhydroxyalkanoate using surplus sludge [J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 46(S1): 131-134.
- [10] 陈玮. 利用活性污泥混合菌群合成聚羟基烷酸脂的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
Chen W. Research on polyhydroxyalkanoate synthesized with activated sludge mixed bacterial [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [11] 李克勤, 王栋成, 林国栋, 等. 化工项目无组织排放环境影响评价技术研究与应用 [J]. 山东化工, 2010, 39(8): 25-29.
Li KQ, Wang DC, Lin GD, et al. Research and application of technology on environmental impact assessment of uncontrollable discharge from chemical projects [J]. Shandong Chemical Industry, 2010, 39(8): 25-29.
- [12] 朱常龙, 蒋军成. LPG 饱和蒸气压的估算及分析 [J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(3): 186-188.
Zhu CL, Jiang JC. Estimation and analysis on saturated vapor pressure of LPG [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2010, 39(3): 186-188.
- [13] T/SPSTS 041—2022. 锂离子电池用化学品安全规范 [S].
T/SPSTS 041—2022. Safety specification of chemicals in lithium ion battery [S].
- [14] 克里斯汀·朱利恩, 艾伦·玛格, 阿肖克·维志, 等. 锂电池科学与技术 [M]. 刘兴江, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2018.
Julien C, Mauger A, Vijn A, et al. Lithium battery science and technology [M]. Liu XJ, et al. trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2018.
- [15] 申聪聪, 陈田田, 黄偲睿, 等. 冰-水体系库仑滴定法测定 LiPF_6 电解液中游离酸 [J]. 理化检验—化学分册, 2020, 56(11): 1168-1172.
Shen CC, Chen TT, Huang SR, et al. Determination of free acid in LiPF_6 electrolyte by Coulometric titration in ice-water system [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(11): 1168-1172.
- [16] 马光耀, 鞠治成, 庄全超. 电解液纯化对锂离子电池负极电化学性能影响 [J]. 电源技术, 2017, 41(4): 541-543+640.
Ma GY, Ju ZC, Zhuang QC. Influence of purifying electrolyte on electrochemical property of graphite anode of lithium-ion battery [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2017, 41(4): 541-543+640.
- [17] 高修艳. 从废旧锂离子电池制备锰酸锂正极材料的研究 [D]. 新乡: 河南师范大学, 2014.
Gao XY. Application of ionic liquids based three-phase microemulsion in the enzymatic catalysis [D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2014.
- [18] 袁莉, 叶学海, 李超, 等. 六氟磷酸锂的制备工艺研究进展 [J]. 广州化工, 2014, 42(14): 22-24.
Yuan L, Ye XH, Li C, et al. Studies of the production technology of lithium hexafluorophosphate [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(14): 22-24.
- [19] 代玉林, 白有仙, 邹金鑫. 六氟磷酸锂制备工艺研究进展 [J]. 天津化工, 2010, 24(4): 8-9+59.
Dai YL, Bai YX, Zou JX. Progress in preparation techniques of LiPF_6 [J]. Tianjin Chemical Industry, 2010, 24(4): 8-9+59.
- [20] 贡娇娇, 刘红梅, 郑会元, 等. 无机添加剂用于锂离子电池电解液的研究进展 [J]. 储能科学与技术, 2014, 3(6): 584-589.
Yun JJ, Liu HM, Zheng HY, et al. Research progress on inorganic additives for lithium-ion battery electrolytes [J]. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3(6): 584-589.
- [21] 郭亚菊, 杨立, 王保峰. LiPF_6 电解液对水的稳定性研究 [J]. 电源技术, 2007, 31(2): 136-139.
Guo YJ, Yang L, Wang BF. Study on the stability of LiPF_6 based electrolyte [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2007, 31(2): 136-139.
- [22] 左晓希, 苏达根, 李伟善, 等. 锂离子蓄电池电解液中氢氟酸的定量分析 [J]. 电源技术, 2006, 30(1): 66-69.

- Zuo XX, Su DG, Li WS, et al. Quantitative analysis of HF content in electrolyte for Li-ion battery [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2006, 30(1): 66-69.
- [23] 郑洪河, 徐仲榆. 非水电解液中 LiPF_6 的光化学不稳定性 [J]. 电池, 2004, 34(1): 4-6.
- Zheng HH, Xu ZY. Photochemical instability of LiPF_6 in non-aqueous electrolytes [J]. Battery Bimonthly, 2004, 34(1): 4-6.
- [24] 郑洪河, 姬建刚, 张虎成, 等. 电解液中痕量 HF 对 LiMn_2O_4 电化学性能的影响 [J]. 电源技术, 2004, 28(4): 210-212+234.
- Zheng HH, Ji JG, Zhang HC, et al. Effect of trace HF in nonaqueous electrolytes on the electrochemical properties of LiMn_2O_4 [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2004, 28(4): 210-212+234.
- [25] T/SPSTS 043—2022. 锂离子电池工厂职业卫生规范 [S].
- T/SPSTS 043—2022. Specification of industrial hygiene in lithium ion battery factory [S].
- [26] ECHA. Ecological toxicity data of electrolyte salt LiPF_6 [EB/OL]. [2022-11-14]. www.echa.europa.eu.
- [27] ECHA. Ecological toxicity data of hydrofluoric acid [EB/OL]. [2022-11-14]. www.echa.europa.eu.
- [28] T/SPSTS 018—2021. 无损环境的锂离子电池工厂规范 [S].
- T/SPSTS 018—2021. Specification of non-destructive environmental Li-ion battery factory [S].
- [29] IEC 61508—2000. Functional safety of electrical, electronic, and programmable electronic safety related systems [S].
- [30] 靳江红, 吴宗之, 胡玢. 对功能安全基础标准 IEC61508 的研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2009, 5(2): 71-75.
- Jin JH, Wu ZZ, Hu F. Study on basic standard of functional safety IEC61508 [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2009, 5(2): 71-75.
- [31] T/SPSTS 010—2019. 锂离子电池储能系统的功能安全规范 [S].
- T/SPSTS 010—2019. Function safety specification for Li-ion battery energy storage system [S].