

锂离子电池的安全性及其原位测定

杨 立 王保峰 邱亚丽

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240. E-mail: liyange@sjtu.edu.cn)

摘要 安全性是阻碍大容量锂离子电池实用化的主要障碍之一, 而通过原位的方法测定影响电池安全性的一些因素对锂离子电池的安全性设计具有重要意义. 本文通过设计适当的试验装置, 选用目前所用的典型材料, 模拟实际情况, 装配了试验电池并在线测量了其体积和压力变化以及电解液的蒸汽压和隔膜阻抗与温度的关系. 结果表明: 在 100℃时, 电解液蒸汽压达到 26 kPa, 约 30℃时的 25 倍; 隔膜在 135℃左右会发生热闭合, 阻抗增加 2 个数量级; 电池的体积变化主要受碳负极的影响, 并且石墨电极比无定形碳负极的体积变化更为显著.

关键词 锂离子电池 安全性 电极材料 电解液 隔膜

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, 已广泛用作便携式电子产品如移动电话、笔记本电脑等的电源^[1]. 在便携式小容量锂离子电池成功应用十多年后, 大容量动力型锂离子电池也正在逐步开发应用并有望用于电动车(EV)、混合电动车(HEV)及大中型通讯装置. 虽然锂离子电池相对金属锂二次电池的安全性有了较大的改善, 但随着大容量锂离子电池的深入研究和应用, 其过充、短路等滥用时的安全性问题逐渐突出^[2~5], 已成为动力型锂离子电池大规模应用时必须攻克的技术难题. 影响锂离子电池安全性的主要因素有电池的电极材料^[6~10]、电解液^[11~14]以及制造工艺和使用条件^[3~5]等. 滥用时, 电池内部发生的不可控化学反应与放出的热量直接相关, 而最关键的影响因素是电极材料自身的稳定性及其与电解液的反应. 当电池中热量的产生速度大于散热速度时, 就会出现电池的冒烟、着火甚至爆炸, 因此目前对锂离子电池安全性方面的研究主要集中在研究电极材料与电解液的反应及其热效应方面, 这些研究加深了人们对锂离子电池内部所发生的一系列放热反应的认识, 并提出采用保护电路、开发新的功能电解液等措施有效地提高了电池的安全性^[3~14]. 但针对充放电过程中整体电池体积、压力变化以及电解液饱和蒸汽压变化等的研究较少, 而对这些参数进行原位测量的报道更少. 本文主要通过试验装置的设计, 在线测试了锂离子电池在充放电过程中电池的体积与压力变化, 以及隔膜和电解液在不同温度下的阻抗和蒸汽压, 并讨论了这些因素对电池安全性的影响.

1 实验

(i) 正负极电极片的制备. 复合电极的组成为活性物质 86%, 导电乙炔黑 6%, 聚偏四氟乙烯(PVDF)8%(质量分数). 按照计量比称取活性物质与导电剂混合均匀后置于小烧杯中, 然后按计量比加入预先配好的 0.02 g/mL 的 PVDF/NMP 溶液, 混合搅拌制成均匀的黏稠状浆料. 所得正负极浆料分别涂在铜箔和铝箔集流体上. 涂布好的极片放入温度为 60~80℃烘箱中烘干, 干燥后的极片进行切片、压片, 压力为 1~3 MPa, 然后将极片放入 120℃左右真空烘箱中进一步干燥 2 h 以上. 充分干燥的电极片立即转移到充满保护气氛(Ar)的手套箱(德国 M. Braun 公司 $O_2 < 0.1 \times 10^{-6}$, $H_2O < 0.1 \times 10^{-6}$)备用.

(ii) 电解液饱和蒸汽压温度特性的测量. 本文中测试的电解液为商品锂离子电池通常采用的 1 mol/L $LiPF_6/EC:DEC(1:1, \text{体积比})$ 电解液(三菱化学). 蒸汽压的测试装置如图 1 所示, 利用它可即时记录电解液加热到不同温度时的压力. 装置中温度、压力传感器均为日本长野计器传感器.

(iii) 电池体积和压力变化的原位测量. 为了原位测量电池在充放电过程中的体积和压力变化, 我们设计了图 2 所示的试验装置(图 2(a)为位移测量装置, 图 2(b)为压力测量装置). 将(i)制好的电极片分别按图 2(a)和(b)在手套箱中依次组装. 用一位移传感器(长野计器)测量轴向位移; 压力测试装置中加入一个小的负载单元测量轴向压力. 电池的电化学性能通过美国 Arbin 多通道锂离子电池测试仪测试, 采用通常的恒流充电-恒流放电模式进行充放电性能测

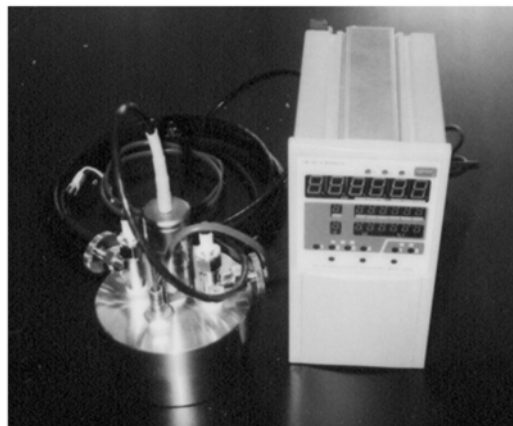


图1 电解液蒸汽压测试装置图

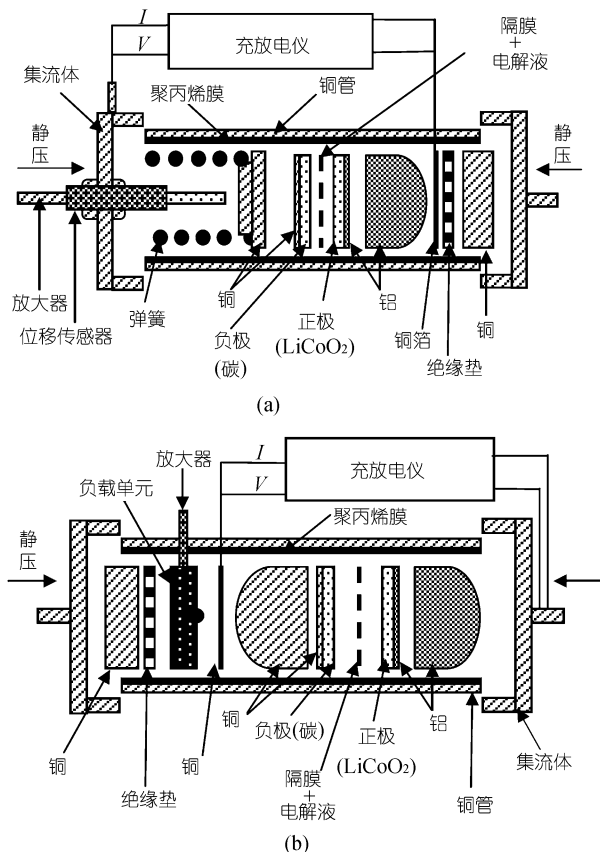


图2 电池位移(a)和压力(b)变化测试装置示意图

试, 充放电电压范围为 2.0~4.2 V, 电流为 0.5 mA. 在充放电过程中电池测试仪记录电池电压、容量等电化学参数的同时, 位移测试装置系统记录电池的位移变化量, 压力测试装置系统记录所组装电池内部的压力变化.

(iv) 隔膜热闭合特性的测量. 把(i)制备的

LiCoO₂(三井金属株式会社)正极、人造石墨(大板煤气株式会社)负极和隔膜(PP/PE/PP, 宇部興産)装配成电池, 电解液为 1 mol/L LiPF₆/EC: DEC(1:1, 体积比), 采用Agilent 4193A 阻抗计在 1 kHz下测量不同温度下的阻抗.

(v) 电池材料表征. 不同碳材料的结构采用日本 RINT2100HLR/PC 型 X 射线衍射仪(以 CuK α 为射线源)和日本 JEM-2010 型透射电子显微镜测试. 隔膜在热闭合前后的表面形貌采用日本 JSM-5410 型扫描电子显微镜进行表征.

2 结果与讨论

2.1 电解液蒸汽压温度的关系

过充、短路等异常情况会造成电池温度的上升, 存在起火甚至爆炸的危险, 因此, 即使小型的锂离子电池都配有限压阀等安全装置. 大容量动力型锂离子电池, 通常所贮存的绝对能量和充放电电流大, 并且相对小型电池散热面积小, 它的安全问题更为突出. 确保大容量动力电池的安全性是其产业化的关键之一.

锂离子电池的正极材料一般都是高电势的嵌锂化合物, 其工作电压一般都在 3.6 V以上, 故采用具有足够耐氧化性能的有机电解液. 有机电解液均为易燃物, 因此了解实际电池中电解液蒸汽压与温度的关系对提高电池的安全性有重要的意义. 如锂离子电池中的限压阀是目前防止电池爆炸等事故的主要手段之一, 准确测量不同温度下电解液的蒸汽压可以为限压阀的设计提供重要的参考. 本文利用自行设计的试验装置, 研究了不同温度下常用电解液 1 mol/L LiPF₆/EC: DEC(1:1, 体积比)的蒸汽压. 利用它可即时记录电解液加热到不同温度时的蒸汽压, 为了便于比较, 组成电解液的两种溶剂EC和DEC的蒸汽压也分别进行了测试. 图3是电解液蒸汽压与温度的关系图. 由图可知, 有机电解液的蒸汽压随温度的升高而迅速增加, 当温度达到 100℃时, 蒸汽压达到 26 kPa, 比 30℃时增加了 25 倍. 对比电解液和EC, DEC的蒸汽压可以发现, 电解液的蒸汽压主要由低沸点的DEC决定. 因此, 我们可以通过控制电解液组分(尤其是低沸点组分)的种类及比例, 改变电解液的蒸汽压.

2.2 隔膜阻抗与温度的关系

设置限压阀是避免电池因温度升高导致内部压

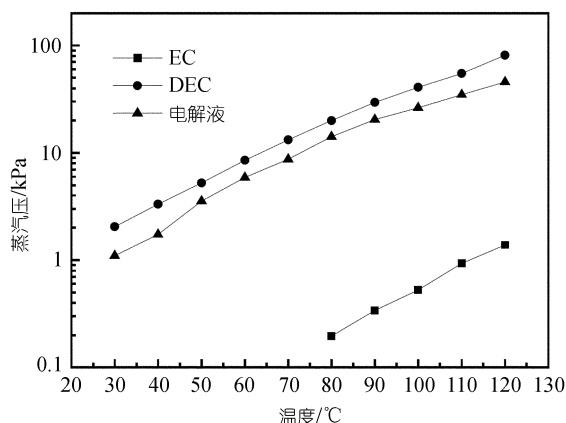


图 3 电解液蒸汽压与温度的关系

力过大而发生爆炸的有效手段, 而采用具有热闭合性质的隔膜, 在电池温度较高时关闭正负极之间的反应通道也是防止电池热失控的重要措施。

图 4 是 PP/PE/PP 作为隔膜的电池在升温过程中不同温度点测得的阻抗图。在温度小于 130°C 时, 隔膜的阻抗变化不大, 当温度达到 135°C 时, 隔膜的导电性急剧下降 2 个数量级。这主要是因为隔膜中熔点较低的 PE 在 135°C 左右软化, 将隔膜中的微孔堵塞, 锂离子传导通道被隔断。从图 5 给出的新的和闭合后的隔膜 SEM 照片可以明显看出, 隔膜中大量的 0.5~1 μm 的微孔在经过高温(160°C)后均被堵塞。

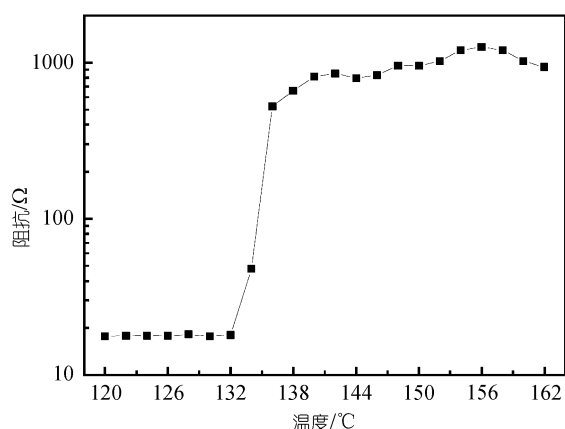


图 4 以 PP/PE/PP 作为隔膜的电池阻抗随温度的变化

从隔膜的热闭合特性对电池安全性的影响来看, 选择热闭合温度较低的隔膜材料有利于提高电池的安全性。同时也应注意到, 电池温度的升高不会在隔膜软化闭合后立即停止, 而是还会上升一定的温度, 当温度过高时, 隔膜熔融会使电极正负极直接接触

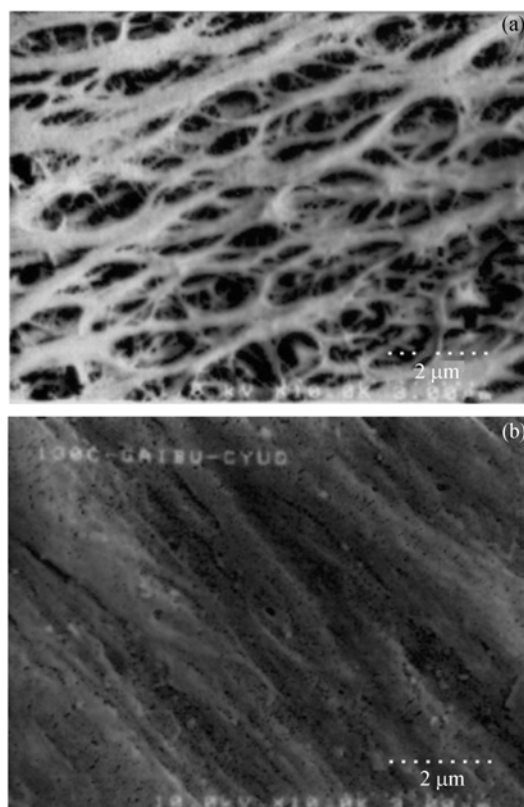


图 5 热闭合前(a)后(b)PP/PE/PP 隔膜的扫描电子显微镜照片

而产生严重后果, 对此, 应该选择热闭合温度和熔融温度差尽可能大的隔膜, 但同种材料的热闭合温度和熔融温度不会相差太大。因此可采用复合膜, 如本文测试的 PP/PE/PP 三层复合隔膜, PE 在较低温度(135°C 左右)发生闭合, 而 PP 在较高温度(160°C)下仍保持一定的强度起支撑作用。

2.3 电极材料体积变化的原位测量

研究表明, 层状 LiCoO_2 正极材料在深度脱锂时晶格会增大^[9,10,15], 而碳类负极材料的晶格会随着锂的嵌入增大^[16,17]。充放电过程中电极材料晶格尺寸的变化会导致电极材料的膨胀和收缩, 最终表现为电池体积和内压的变化。目前已广泛应用的小容量锂离子电池的比表面积较大, 电池体积膨胀与内部压力的变化对电池安全性的影响不显著, 但对于大容量动力型锂离子电池而言, 其单体电池容量和体积都较大, 相对空间较小, 电池体积和压力的变化对电池完全性的影响相对突出。

图 6 和图 7 分别是由我们设计的实验装置测得的

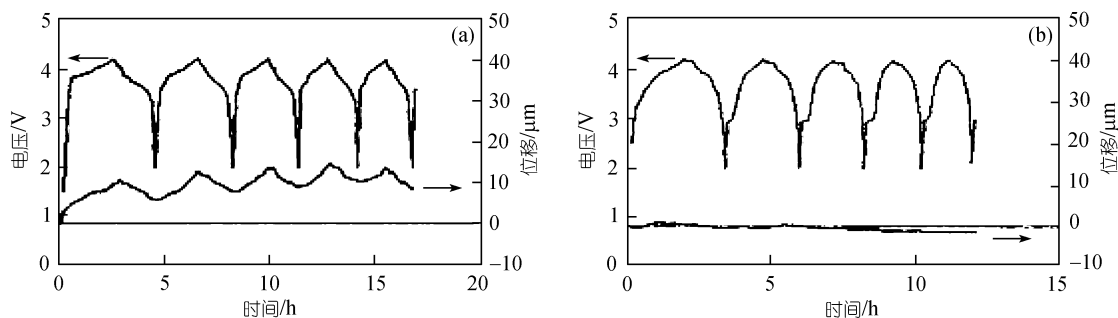


图6 以人造石墨(a)和玻璃态碳(b)为负极的锂离子电池在充放电过程中的位移量

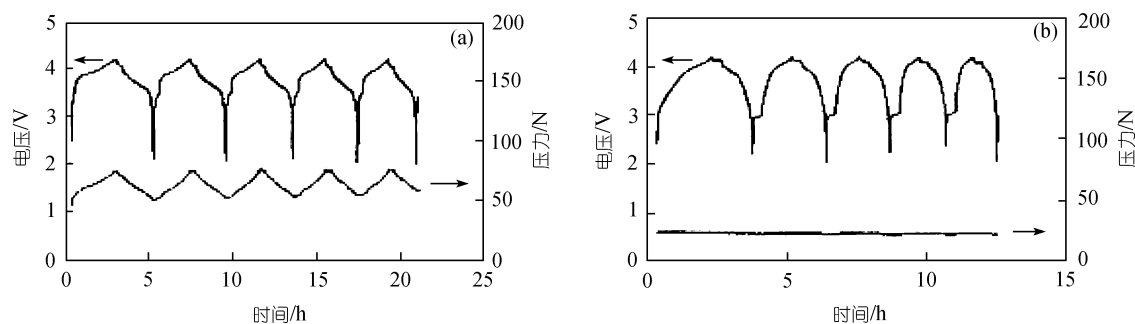


图7 以人造石墨(a)和玻璃态碳(b)为负极的锂离子电池在充放电过程中的压力变化

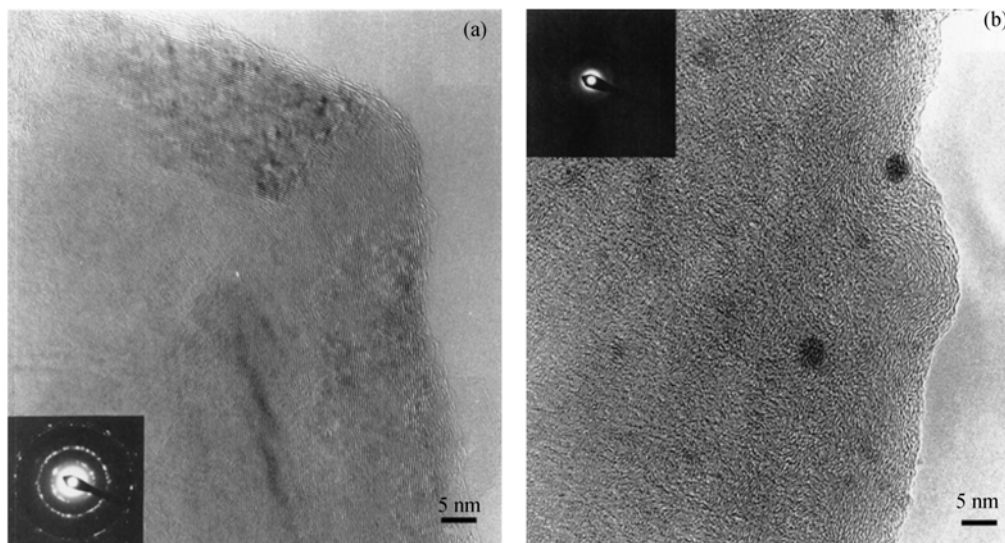


图8 人造石墨(a)和玻璃态炭(b)的透射电子显微镜照片

采用人造石墨和玻璃态碳为负极的锂离子电池在充放电过程中位移和压力图。通过试验我们直接在线观察到了电池在充放电过程中体积和压力的变化量。比较不同负极材料的测试结果,可以发现,石墨为负极的电池充放电过程中的位移比玻璃碳的显著。石墨负极在充电过程中,随着电压升高,电池体积明显

膨胀,这主要因为石墨在嵌锂时体积膨胀引起的;在放电时体积有所收缩,但放电后并不能完全恢复原状,在充放电中总体趋势是体积变大。而玻璃态碳为负极的电池位移变化可以忽略,压力变化也有类似的结果。这说明,电池体积和压力的变化主要由负极(石墨)决定, LiCoO_2 正极对其体积和压力变化的影响

很小. 仅从体积变化来说, 玻璃碳比石墨做负极更安全, 更适用于动力型电池.

从表 1 可知, 人造石墨层间距小而晶粒体积大, 而玻璃态碳的晶粒仅由数十个原子组成的乱层结构. 从透射电子显微镜照片及衍射图样(图 8)可以更直观地观察到. 正是石墨的这种结构决定了它在嵌锂过程中较大的体积变化^[18,19]. 石墨的层间距比较小, 其锂离子嵌入和脱出时所引起的晶粒体积变化较大, 而玻璃碳的乱层结构层间距较大并有部分孔洞, 锂离子的嵌入脱出对其体积影响不大.

表 1 两种碳的结构参数

	人造石墨	玻璃态炭
d_{002}	3.35 Å	3.55 Å
L_c	308 Å	10 Å
L_a	534 Å	17 Å

体积管理是大型电池(组)设计的一个重要方面, 电池在电池组中的位置以及电池组设备中的位置都必须考虑. 因此, 定量测量或模拟电池在充放电过程中体积的变化对电池设计尤其是大容量动力型电池组设计具有重要意义. 可以根据测量的电池的体积变化量, 给电池留出一定量的膨胀空间, 提高电池安全性的同时达到空间的最佳利用.

参 考 文 献

- 1 Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414: 359~367[DOI]
- 2 Broussely M, Planchat J P, Rigobert G, et al. Lithium-ion batteries for electric vehicles: performances of 100 Ah cells. *J Power Sources*, 1997, 68: 8~12[DOI]
- 3 Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. *J Power Sources*, 2003, 113: 81~100[DOI]
- 4 Tobishima S, Yamaki J. A consideration of lithium ion safety. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 882~886[DOI]
- 5 Biensan P, Simon B, Pérès J P, et al. On safety of lithium-ion cells. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 906~912[DOI]
- 6 MacNeil D D, Lu Z H, Chen Z H, et al. A comparison of the elec

- trode/electrolyte react ion at elevated temperatures for various L I-ion battery cathodes. *J Power Sources*, 2002, 108: 8~14[DOI]
- 7 Hossain S, Kim Y K, Saleh Y, et al. Comparative studies of MCMB and C-C composite as anodes for lithium-ion battery systems. *J Power sources*, 2003, 114: 264~276[DOI]
- 8 Joho F, Novaka P, Spahr M E. Safety aspects of graphite negative electrode materials for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(8): A1020~A1024[DOI]
- 9 Pereira N, Matthias C, Bell K, et al. Stoichiometric, morphological, and electrochemical impact of the phase stability of Li_xCoO_2 . *J Electrochem Soc*, 2005, 152(1): A114~A125[DOI]
- 10 Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. Li_xCoO_2 ($0 < x < -1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mat Res Bull*, 1980, 15: 783~789[DOI]
- 11 Chen J, Buhrmester C, Dahn J R. Chemical overcharge and over-discharge protection for lithium-ion batteries. *Electrochem and Solid-State Letters*, 2005, 8(1): A59~A62[DOI]
- 12 Blomgren G E. Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2003, 119-121: 326~329[DOI]
- 13 Dixona B G, Morrisa R S, Dallek S. Non-flammable polyphosphonate electrolytes. *J Power Sources*, 2004, 138: 274~276[DOI]
- 14 Jiang J, Fortier H, Reimers J N, et al. Thermal stability of 18650 size Li-ion cells containing LiBOB electrolyte salt. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(4): A609~A613[DOI]
- 15 Nakai I, Takahashi K, Shiraishi Y, et al. Study of the Jahn-Teller distortion in LiNiO_2 , a cathode material in a rechargeable lithium battery, by in situ X-Ray absorption fine structure analysis. *J Solid State Chem*, 1998, 140(1): 145~148[DOI]
- 16 Besenhard J O, Yang J, Winter M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? *J Power Sources*, 1997, 68: 87~89[DOI]
- 17 Ohzuku T, Iwakoshi Y, Sawai K. Formation of Lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a Lithium ion (Shuttlecock) cell. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(9): 2490~2497
- 18 Mabuchi A, Tokumitsu K, Fujimoto H, et al. Charge-discharge characteristics of the mesocarbon microbeads heat-treated at different temperatures. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(4): 1041~1046
- 19 Zheng T, Liu Y, Fuller E W, et al. Lithium insertion in high capacity carbonaceous materials. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(8): 2581~2590

(2005-02-18 收稿, 2005-04-18 收修改稿)