

# 加速量热仪在锂离子电池热安全性研究领域的应用

周 波 钱新明

(北京理工大学爆炸灾害预防、控制国家重点实验室,北京 100081)

**摘要** 加速量热仪(AcceleratingRateCalorimeter,简称 ARC)是用于危险品评估的新型热分析仪器,可以提供绝热条件下化学反应的时间、温度、温升速率和压力数据。本文着重介绍了加速量热仪应用在锂离子二次电池热安全性研究方面的研究成果,总结了锂离子二次电池的正负极材料、电解液和粘结剂等对锂离子二次电池热安全性的影响,并对 ARC 在离子电池热安全性研究发展方向的应用进行了展望。

**关键词** 锂离子二次电池材料 热安全性 热分析 热失控

## Application of ARC in Thermal Stability of Lithium - ion Battery

Zhou Bo Qian Xinming

(National Key Laboratory for Prevention and Control of Explosive Disasters, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract** Accelerating Rate Calorimeter(ARC) is the newest thermal analysis apparatus developed for thermal hazard evaluation to provide time - temperature - pressure data for chemical reactions taking place under adiabatic conditions recommended by United Nation. The development and status of thermal security of lithium - ion batteries by using ARC were reviewed. The effects of electrode material ,electrolyte and adhesive on thermal stability of lithium - ion batteries were discussed. In the end the developments of thermal stability of lithium - ion batteries were proposed.

**Key words** lithium - ion battery material thermal stability thermal Analyze thermal runaway

锂离子二次电池又称为锂离子电池,具有工作电压高(3~4 V)、比能量高、自放电率低(小于 6%)、无记忆效应、循环寿命长、清洁无污染等特点。锂离子电池的电解液一般为易燃有机化合物,在滥用情况下(如高充放电率、过充、高温环境下使用、短路等),电池中会产生大量的热,加速电池组成部分相互间的化学反应。由于热量的产生随着温度成指数增加而热量的散失与温度成线性关系,热量得不到充分散失,

导致热失控<sup>[1]</sup>,可能使电池发生泄漏或燃烧,甚至引起电池炸裂。对于大容量、高功率的大型锂离子电池组,安全性问题则更为突出。

### 1 ARC 用于锂离子电池热安全性测试的特点

目前国内外在锂离子电池热安全性方面的研究一般采用差示扫描量热法(DSC)、热重分析法(TG)和加速量热法(ARC)3种热分析测试方法。由于前两种

收稿日期:2004-09-20

作者简介:周波(1978~),女,研究生;钱新明(1967~),男,博导,教授,主要从事安全系统工程及电池安全性研究。Email:qsemn@bit.edu.cn

热分析方法的局限性(如灵敏度较低、测试样品量小等),现逐渐被 ARC 取代。

加速量热法<sup>[2~4]</sup>是一种在近似绝热的情况下对样品热安全性进行测试分析的方法。能够模拟电池内部热量不能及时散失时放热反应过程的热特性,获得热失控条件下反应的动力学参数。

作为多样化的锂离子电池安全性测试仪器,绝热加速量热仪能提供一个控制精确的绝热环境,使反应更接近于真实反应过程。它具有以下几个特点:

测量灵敏度高(0.005 J/min 甚至更高);

测试灵活,新型的加速量热仪将样品室改造后能够容纳各种不同尺寸和型号的电池,也可以进行电池组件的研究;

能模拟热失控情况,给出精确的热数据;

能获得压力数据,直观地给出温度和压力随时间变化的曲线;

能得到可靠的动态测试热数据并进行数据分析,得到初始分解温度、放热速率、反应热、活化能和压力增加速率等众多的热特性参数。

自 1990 年 Moli 能源公司的研究者们率先应用 ARC 研究锂离子电池电极材料在电解液中的热稳定性至今<sup>[5]</sup>,基于自身所具有的特点,ARC 已经成为世界上锂离子电池生产厂家和研究者进行安全性测试和热稳定性研究的主要手段。

## 2 应用 ARC 取得的一些研究进展

目前已知的锂离子电池在滥用过程中发生的较为重要的放热反应主要有: SEI 膜的分解反应; 正极活性材料的分解反应; 电解液的分解反应; 嵌入的锂与电解液的放热反应; 嵌入的锂与氟粘剂的放热反应; 过充电形成的锂金属与电解液和粘结剂发生的反应等。

应用 ARC 既可以对整个锂离子电池热行为进行测试,从而了解电池在使用、运输、存储等方面的安全性能,并对组成电池的各个组分在电池环境中的反应进行分析,又可以测试锂离子电池组分的热行为,结合材料的性质,从反应机理方面研究导致电池发生热失控的原因。

### 2.1 锂离子电池正负极材料的 ARC 研究

Maleki et al.<sup>[1]</sup>对最大充电电流 550 mA 的三棱形商业锂离子电池(OVC = 4.15 V)及其组分的热稳定

性的研究具有一定的代表性。他们用 ARC 测量导致电池热失控的放热反应的初始温度。电池在测量范围内有 3 次放热:112 °C 开始有一个微弱的但不能独立的放热反应,当电池温度提升到高于 123 °C 就会发生缓慢的自加热反应,达到 167 °C 后,在这个温度点发生热失控。他们同时用 DSC 和 TG 测量了正极和负极从 35 ~ 400 °C 的热稳定性。正负极总的放热量分别为 697 J/g 和 407 J/g。在温度接近锂的熔点时,由于锂的覆盖使负极材料放出的热量增加。比较 DSC 和 ARC 测试生成的热量,发现电池的热失控接近于含有电解液的正极材料的分解温度范围。由此他们得出结论,在加热和滥用条件下,锂离子电池中正极材料的分解和与电解质反应所放出的热量引发了热失控。

Maleki et al.<sup>[6]</sup>还用 ARC 研究了过充状态下 A 型锂离子电池和该电池的电极,发现在 50 % 和 100 % 充电状态下由正极引发热失控;在 150 % 和 200 % 充电状态下由负极引发热失控。在高于 100 % 充电状态,负极发生化学反应的初始温度从大于 180 °C 降低到 80 °C。

Richard and Dahn<sup>[7]</sup>用 ARC 研究了锂容量和电极表面积以及电极类型和初始加热温度对热稳定性方面的影响。他们用高表面积和低表面积的 MCMB 电极与 3 种化合物:Li<sub>0.8</sub>C<sub>6</sub> (0.0V), Li<sub>0.45</sub>C<sub>6</sub> 和 Li<sub>0.2</sub>C<sub>6</sub> (0.127 V) 在 LiPF<sub>6</sub>(EC/DEC) (33/67) 电解液中发生电化学反应。结果表明,MCMB 样品的自加热情况决定于选用的电极材料、材料的初始锂容量、电极的表面积、样品的初始加热温度。含有 LiPF<sub>6</sub>(EC/DEC) (33/67) 电极的样品的初始自加热速率适合阿伦尼乌斯反应,反应能量为 1.4 eV。

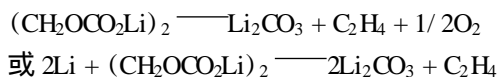
一般认为,正极物质的放热量:LiNiO<sub>2</sub> > LiCoO<sub>2</sub> > LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;热稳定性:LiNiO<sub>2</sub> < LiCoO<sub>2</sub> < LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。掺杂的 LiNiO<sub>2</sub> 的电化学稳定性比纯 LiNiO<sub>2</sub> 的高,热稳定性与 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相近<sup>[8]</sup>。Shin —ichi Tobishima 等<sup>[9]</sup>研究证实:在电池滥用条件下,隔膜于 120 °C 发生闭孔作用后,由于热传递的滞后效应,温度继续上升,因为 LiCoO<sub>2</sub> 的热力学稳定性范围较窄,先发生分解反应,而 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 热力学稳定性范围较宽,此时仍表现良好。D. D. MacNeil<sup>[10]</sup>等用 ARC 对 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (4.2V) 和 Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (4.2V) 分别与 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 电解液反应的

对比研究发现:电解液/电极的质量比对反应有较大影响。质量比为 1:1 时,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  的自加热速率以及相应的热动力明显高于  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , 这个结果与相同材料的 18650 型电池的电炉实验结果不一致。质量比对  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  电极反应的第一个放热过程没有影响, 而  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  与电解液的反应放热总量随质量比的降低而明显降低。质量比为 1:6 时,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  的反应活性比  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  强, 这与商业电池电炉实验结果是一致的。

负极材料的热稳定情况与负极所选用的材料、负极比表面积(由活性炭的粒径、孔隙度和嵌锂情况等决定)、锂化的部位、初始锂容量、粘结剂的种类和数量、样品的初始加热温度等都有关系。D. D. MacNeil 等<sup>[11]</sup>用 ARC 对形态(纤维状、球形、片状)、热处理温度(1 200 ~ 3 000 °C)和表面积(0.4 ~ 9.2 m<sup>2</sup>/g)各不相同的 6 种碳样品(人造石墨, MCMB, 碳纤维和石油焦)进行了对比试验。研究发现:分解反应的速率主要取决于样品的表面积, 表面积最大的样品的反应速率比表面积最小的样品的反应速率大约高两个数量级。但是经过 1 200 °C 热处理的石油焦样品的反应速率比预期值低一个数量级, 说明石油焦样品的热稳定性要好于其它样品。

## 2.2 SEI 膜的热分解研究

SEI 膜是首次充电时, 伴随着锂的嵌入, 溶剂在碳材料表面还原形成的一层保护膜, 能阻止溶剂分子共嵌而使  $\text{Li}^+$  嵌入——脱嵌, 阻止电解液和负极之间的强烈反应, 起到保护电极的作用。SEI 膜的成分取决于电解液的组成, 一般由  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCO}_2$ —R, 含锂醇盐和亚稳态碳酸铬等多种成分组成<sup>[12,13]</sup>。其中亚稳态组分在锂离子存在的高化学势情况下是热不稳定的, 高温下发生热分解反应, 由亚稳态 SEI 转变成稳态 SEI 外同时放出热量。Richard and Dahn<sup>[7]</sup>在对电解液中的碳负极进行 ARC 研究发现, 由于 SEI 膜分解, 亚稳态 SEI 组分损耗, 大约在 100 °C 产生一个放热峰。其反应机理可能是一个或多个:



这个峰不受碳的嵌锂量的影响, 但未嵌锂的碳和电解液一起加热则不会出现该峰。

## 2.3 对电解液热安全性的研究

电解液分解情况的研究报道在某些程度上是相

互矛盾的。电解液和电极的相互作用使反应变得非常复杂。

D. D. MacNeil<sup>[14]</sup>等通过 ARC 研究发现, 溶剂能促使正极的分解反应在更低温度下进行。如  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  在高于 200 °C 时发生自身的分解反应:  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 \longrightarrow 0.5\text{LiCoO}_2 + 1/6\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/6\text{O}_2$ ; 而在 EC:DEC 溶剂中的  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  在 130 °C 就开始发生反应, 反应生成  $\text{CoO}$ 。  $\text{LiPF}_6$  热分解产物粒子包覆于电极表面会对电极产生强烈的抑制效应, 因此, 提高锂盐的浓度能抑制在电池滥用情况下电极和电解液之间的反应。

M. A. Gee<sup>[15]</sup>等对含  $\text{LiAsF}_6$  电解液热稳定性的 ARC 研究表明, 向环酯混合物作为溶剂的  $\text{LiAsF}_6$  电解液中加 3,2-甲基咪喃(环醚)能降低电解液热分解反应的放热反应温度, 反应速率也降低。用  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  替换了  $\text{LiAsF}_6$  能提高热分解反应的放热温度。在过充电的情况下,  $\text{LiAsF}_6$  和环酯/环醚混合物能发生氧化反应, 引起热稳定性降低。

Tetsuya Kawamura 等<sup>[18]</sup>用 DSC 对溶解了 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  或 1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  的 EC + DEC, EC + DMC, PC + DEC 和 PC + DMC 混合溶剂的电解液在密闭容器进行了研究, 发现含 DMC 的电解液比含 DEC 的电解液更易发生反应, 而且反应的难易程度与电解液中所含的锂盐种类无关。

## 2.4 粘结剂对锂离子电池热安全性的影响

粘结剂的类型对嵌锂碳电极与电解液的反应有一定的影响, 但是研究者们测试得到的结论却不尽相同, 有待进一步研究证实。M. N. Richard<sup>[16]</sup>等用 ARC 对用 PVDF、偏二氟乙烯/六氟丙烯(V(P)/HFP)或偏二氟乙烯/三氟氯乙烯(VdF/CFFE)共聚物和乙烯基丙二稀(EPD)三元共聚物粘结剂制成的嵌锂 MCMB 电极进行了测试, 测得以 VdF 为基础组成的粘结剂的安全性较好。而 Hossein<sup>[17]</sup>等的 DSC 研究证明, 含有质量分数为 8% PVDF 作为粘结剂的负极生成的热量很明显高于不含 PVDF 粘结剂的同类负极生成的热量。

Ph. Biensan 等<sup>[12]</sup>的研究发现  $\text{Li}_x\text{C}_6$  和 PVDF 反应热为 1 500 J/g; 反应在 240 °C 开始, 峰在 29 012 达到最大, 在 350 °C 放热结束, 而且 PVDF 的发热量几乎是含氟粘结剂 2 倍。而 Maleki et al.<sup>[11]</sup>研究发现  $\text{Li}_x\text{C}_6$  与 PVDF 反应热为 317 J/g。反应在 200 °C 开始, 在 287 °C 达到最大值。后来, Maleki et al.<sup>[19]</sup>又报道了对嵌锂

碳和粘结剂反应进一步的研究。他们对不同碳和不同粘结剂进行了测试。即使在未充电情况下,硬碳(HC—1227)也能产生一个放热峰,这个峰是由于在第一次充电循环时 SEI 形成的时候产生的不可逆锂与 PVDF 反应产生的。在相同的充电状态下,SFG—44 比 MCMB 产生的热量多,因为 SFG—44 比 MCMB 表面积高,这符合反应受扩散控制的理论。

### 3 研究展望

锂离子电池是一个非常复杂的混合体系,许多反应还是未知的,各个反应之间的相互作用也没有得到明确的结论。利用 ARC 可以模拟电池中的真实反应情况,这给我们的研究带来了极大的方便。今后我们还应该在以下几个方面继续进行探索研究:

(1) 如上所述,电解液和电极的反应非常复杂,所得到的结论也不完全一致。例如, Maleki 等<sup>[1]</sup>证实了正极活性物质热分解释放出的氧能够加剧电解液的分解反应,而电解液的分解又能促使正极释放氧的数量增加。但是这些反应的机理还是未知的,研究两者的作用机理就能够找到避免或者减缓该反应的方法,从而提高电池的安全性。

(2) 引入新型电极材料,找到性能更好更稳定的廉价材料。如正处于研究阶段的  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_4$  的改性材料,  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiVO}_4$  等正极材料。另外,纳米技术也正被引入锂离子电池中,纳米碳管在锂离子电池中的应用研究已经开始<sup>[20,21]</sup>。

(3) 通过在电解液中加入添加剂 ( $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、碳基化合物、 $\text{S}_x^{2-}$ 、 $\text{SO}_2$ 、ES(亚硫酸乙烯酯)等)来提高 SEI 膜对电极的保护作用。添加剂能改善表面膜的特性,从而使非溶剂化的锂离子更易通过并能阻止溶剂的共嵌入<sup>[22]</sup>,从而提高锂离子电池的安全性。

(4) 进一步研究不同种类粘结剂对锂离子电池热

安全性的影响,找出粘结剂与电极反应的反应机理。

#### 参考文献

- [1] Hossein Maleki, Guoping Deng, Anaba Anani, et al. Journal of The Electrochemical Society, 1999, 146(9): 3 224 ~ 3 229
- [2] Accelerating Rate Calorimeter Operation Manual, Revision 1. 4 April 2001
- [3] Thermal Hazard Technology, a trading arm of Heath Scientific Co. Ltd.
- [4] 傅智敏. 绝热加速量热法在反应性物质热稳定性评价中的应用 [D]. 北京:北京理工大学学位论文, 2002, 6 ~ 8, 12 ~ 15
- [5] M N Richard J R Dahn. Journal of The Electrochemical Society, 1999, 146(6): 2 078 ~ 2 084
- [6] H. Maleki, G. Deng, J. Howard, in: Proceedidngs of the Electrochemical Society Meeting, San Francisco, 2001
- [7] M N Richard J R Dahn. Journal of The Electrochemical Society, 1999, 146(6): 2 068 ~ 2 077
- [8] 胡广侠, 解晶莹. 电化学, 2002, 8(3): 245 ~ 251
- [9] Tobishima Shin-ichi, Takei Koji, Sakurai Yoji, et al. Journal of Power Sources [J], 2000, 90: 188 ~ 195
- [10] D D MacNeil, T D Hatchard J R Dahn. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148(7): A663 ~ A667
- [11] D D MacNeil, D Larcher J R Dahn. Journal of The Electrochemical Society, 1999, 146(10): 3 596 ~ 3 602
- [12] Biensan Ph, Simon B, Pédès J P, et al. Journal of Power Sources, 1999, 81: 906 ~ 912
- [13] E Peled, D Glodnitsky, G Ardel. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144: L208 ~ L213
- [14] D D MacNeil J R Dahn. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148(11): A1 205 ~ A1 210
- [15] M A Gee, F C Laman. Journal of The Electrochemical Society, 1993, 140(4): L53 ~ L55
- [16] M N Richard J R Dahn. Journal of Power Sources, 1999, 83: 71 ~ 74
- [17] Maleki Hossein, Deng G, Howard J N, Abstract 49, The Electrochemical Society, Meetings Abstracts, 1999, Vol. 99 - 1, Seattle, WA, May 2 - 6
- [18] Tetsuya Kawamura, et al. Journal of Power Sources, 2002, 104: 260 ~ 264
- [19] H. Maleki, G. Deng, I. Kerzhner—Haller, et al. Journal of The Electrochemical Society, 2000, 147(12): 4 470
- [20] 田春霞. 稀有金属, 2002, 26(5): 397 ~ 400
- [21] 吴宇平, Rahm Elke, Holze Rudolf. 电池, 2002, 32(6): 350 ~ 353
- [22] Besenhard J, et al. Applied Surface Science, 2000, 167: 99 ~ 106

## 简 讯

### 2005 年南京石化工业产值将突破千亿元大关

2005 年南京石化产业工业总产值将突破千亿元大关,比 2004 年新增产值 200 亿元左右。其中,今年投产的扬子巴斯夫一体化工程预计可新增产值 100 亿元;金陵石化预计可新增产值 80 亿元左右。目前,南京石化产业拥有位居全国同行业第二,产能占全国总额的 10% 以上的石化产品 17 个。

(沈镇平)

### 更 正

2004. No. 12 中文目次页:“纳米  $\text{TiO}_2$  无机 ……”一文作者王水利应对于水利,并补第 3 作者张存兰。该文第 1.3 作者单位为:山东德州学院化学系。