

文章编号: 1009-6094(2005)02-0106-06

99.99%的氦气)。

绝热加速量热仪研究锂离子 电池电解液热安全性*

钱新明, 周波

(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: 利用绝热加速量热仪对商业锂离子电池中常用的3种电解液进行了热分析实验, 并根据测试结果评价了其热安全性。3种电解液的初始反应温度均在180~200 之间; 运用绝热理论模型, 得到3种电解液热分解反应的活化能 E_a 分别为 $(246.202 \pm 2.866) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $(277.94 \pm 7.49) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $(778.81 \pm 34.86) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 每克样品反应终止时压力分别达到 2 173.84 kPa、2 074.80 kPa 和 2 408.65 kPa, 压力升高值 P 分别为: 819.42 kPa、1 619.37 kPa 和 808.54 kPa。

关键词: 物理化学; 电解液; 加速量热仪(ARC); 热安全性; 活化能
中图分类号: O 646.1 文献标识码: A

0 引言

锂离子电池的安全性一直是制约其发展的一个亟待解决的普遍性难题。由于锂离子电池的比能量很高, 电解液大多为有机易燃物, 电池的滥用(加热、过充电或过放电、短路、高温下使用等)导致电池温度升高, 又会加速电池内部的热量产生速率, 因为热量的产生随温度成指数增加而热量的散失随温度成线性关系增加, 热量不能得到充分散失, 就在电池体内积聚^[1], 当电池内部温度达到一定值, 就会发生电极活性物质的热分解反应和电解液的氧化, 产生大量气体, 使电池内压急剧升高, 从而有爆炸和着火危险^[2]。尽管应用在便携式电器上的锂离子电池的安全性得到了提高和发展(如: 切断隔膜^[3], 过充电保护^[4], 电极添加物^[5]等), 但大型装置(如电动汽车)用锂离子电池仍然存在许多安全性问题。多数研究者主要致力于正、负极活性材料的热稳定性研究工作^[6~9]。然而, 对电解液的热安全性研究工作不多。在这里, 用ARC对3种电解液样品热安全性进行了研究, 为锂离子电池的安全性设计提供参考。

1 实验

1.1 样品及测试条件

实验中采用的3种电解液样品分别为浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的样品A $\text{LiPF}_6(\text{EC} \text{ DEC} \text{ DMC} = 1 \text{ 1 1})$ 、样品B $\text{LiPF}_6(\text{EC} \text{ DMC} = 1 \text{ 1})$ 、样品C $\text{LiPF}_6(\text{EC} \text{ DEC} = 1 \text{ 1})$ (汕头金光公司提供)。电解液样品用量及测试条件见表1。

1.2 实验仪器

绝热加速量热仪(美国CSI公司生产); 真空手套操作箱(STX-2, 南京科析实验仪器研究所生产; 惰性气体为纯度

表1 电解液样品量及测试条件

Table1 Mass of measured samples and measuring conditions

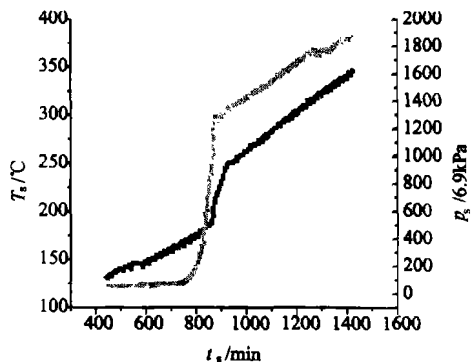
样品名称	LiPF_6			LiPF_6			LiPF_6		
	(EC	DEC	DMC	(EC	DMC	(EC	DEC	DMC	
	= 1	1	1)	= 1	1)	= 1	1)		
样品质量/g	4.320 6			2.789 20			2.557 3		
样品室质量/g	14.515 3			14.642 4			14.515 3		
起始温度/	50			80			100		
斜率敏感度/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.020			0.020			0.020		

2 测试结果及绝热动力学分析

本文利用绝热加速量热仪(ARC)对商业锂离子电池中常用的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 作为电解质盐, 溶剂分别为 EC DEC DMC(1 1 1)、EC DEC(1 1)和 EC DMC(1 1)的电解液的热安全性进行了测试研究。

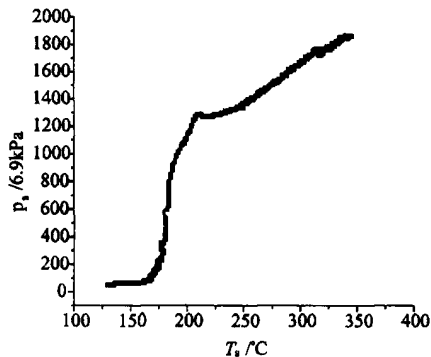
2.1 $\text{LiPF}_6(\text{EC} \text{ DEC} \text{ DMC} = 1 \text{ 1 1})$ 电解液样品A

$\text{LiPF}_6(\text{EC} \text{ DEC} \text{ DMC} = 1 \text{ 1 1})$ 电解液样品A 测试系统在ARC 加热-等待-搜索运行模式下的测试结果见图1。图1(c)为温升速率的对数对绝对温度的倒数所作曲线; 图1(f)为最大温升速率时间的对数对绝对温度的倒数所作曲线(以下均同)。



(a) 温度/压力-时间曲线

(a) Plot of temperature/pressure vs time

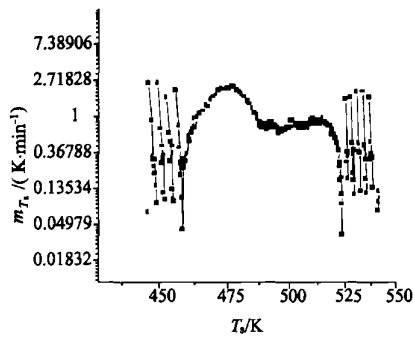


(b) 压力-温度曲线

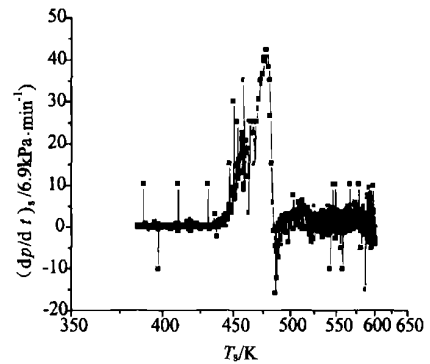
(b) Plot of pressure vs temperature

* 收稿日期: 2004-12-15

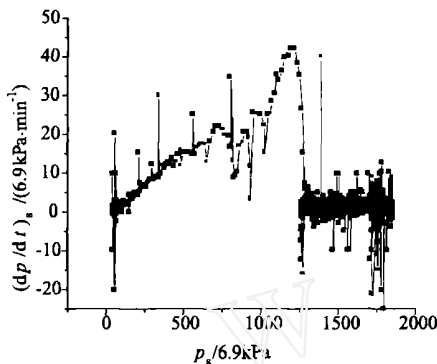
作者简介: 钱新明, 教授, 博导, 从事安全系统工程研究。



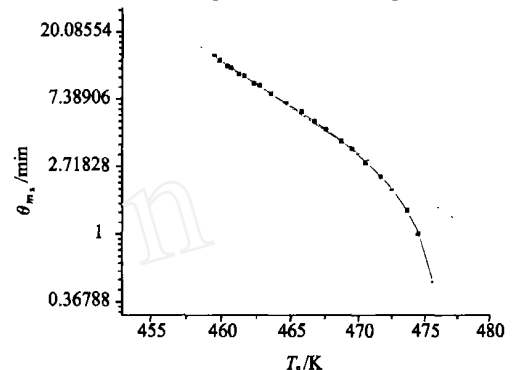
(c) 温升速率- 温度曲线
(c) rate of temperature rise vs temperature



(d) 升压速率- 温度曲线
(d) Plot of rate of pressure rise vs temperature



(e) 升压速率- 压力曲线
(e) Plot of rate of pressure rise vs pressure



(f) 最大温升速率时间- 温度曲线及其线性拟合
(f) Time to attain maximum rate of temperature rise-temperature and fit liner

图1 LiPF₆(EC DEC DMC= 1 1 1) 电解液在ARC 加热- 等待- 搜寻模式下测试结果

Fig 1 Measuring results of 1M LiPF₆(EC DEC DMC= 1 1 1) electrolyte under heat-wait-search mode of ARC

从图1(a)和图1(c)可知, 样品在186.41~ 250.25 之间发生放热反应, 反应时间91.58 min。放热反应初始放热速率为0.283 · m in⁻¹ (大于系统设定的斜率敏感度0.020 · m in⁻¹), 之后温升速率持续增加, 在系统温度达到203.60 时, 达到最大温升速率2.291 · m in⁻¹。图1(b)可以看到, 在温度大约160 时反应系统压力开始出现大幅上升, 这时放热反应还没有开始。图1(d)和图1(e)中可以看到, 在放热反应检测到的初始温度之后, 压力迅速增加, 压力在放热反应结束时由放热之初的5851.89 kPa 升高到9392.28 kPa。

2.2 LiPF₆(EC DMC= 1 1) 电解液样品B

LiPF₆(EC DMC= 1 1) 电解液样品测试系统在ARC 加热- 等待- 搜索运行模式下的测试结果见图2。

从图2(a)和图2(c)可以看出, 该电解液样品在188.70~ 236.76 之间发生放热反应, 反应时间99 min。放热反应初始放热速率为0.121 · m in⁻¹ (大于系统设定的斜率敏感度0.020 · m in⁻¹), 之后温升速率持续增加, 在系统温度达到210.71 时, 达到最大温升速率, 为3.250 · m in⁻¹。图2(a)和图2(b)可以看到反应系统压力在大约160 时开始出现大幅上升, 这时放热反应还没有开始。从图2(d)和图2(e)可以看到, 在放热反应检测到的初始温度之后, 压力迅速增

加, 压力在放热反应结束时由放热之初的1270.29 kPa 升高到5787.03 kPa。

2.3 LiPF₆(EC DEC= 1 1) 电解液样品C

LiPF₆(EC DEC= 1 1) 电解液样品测试系统在ARC 加热- 等待- 搜索运行模式下的测试结果见图3。

从图3(a)和图3(c)可以看出, 该电解液样品在196.68~ 206.16 之间发生放热反应, 反应时间仅28.02 min。放热反应初始放热速率为0.174 · m in⁻¹ (大于系统设定的斜率敏感度0.020 · m in⁻¹), 之后温升速率持续增加, 在系统温度达到200.58 时, 达到最大温升速率0.875 · m in⁻¹。由图3(a)和图3(b)可以看到, 反应系统压力在温度大约160 时开始出现大幅上升, 而此时放热反应还没有开始发生。由图3(d)和图3(e)可以看到, 在放热反应检测到的初始放热温度之后, 压力迅速增加, 压力在放热反应结束时由放热之初的4091.97 kPa 升高到6159.63 kPa, 此后压力上升幅度减小。

2.4 绝热分解反应过程的化学动力学分析

采用最大温升速率时间法计算动力学参数。对于活化能较大的反应 ($E_a > 160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 最大温升速率时间 θ_s 可近似地表示为^[10]

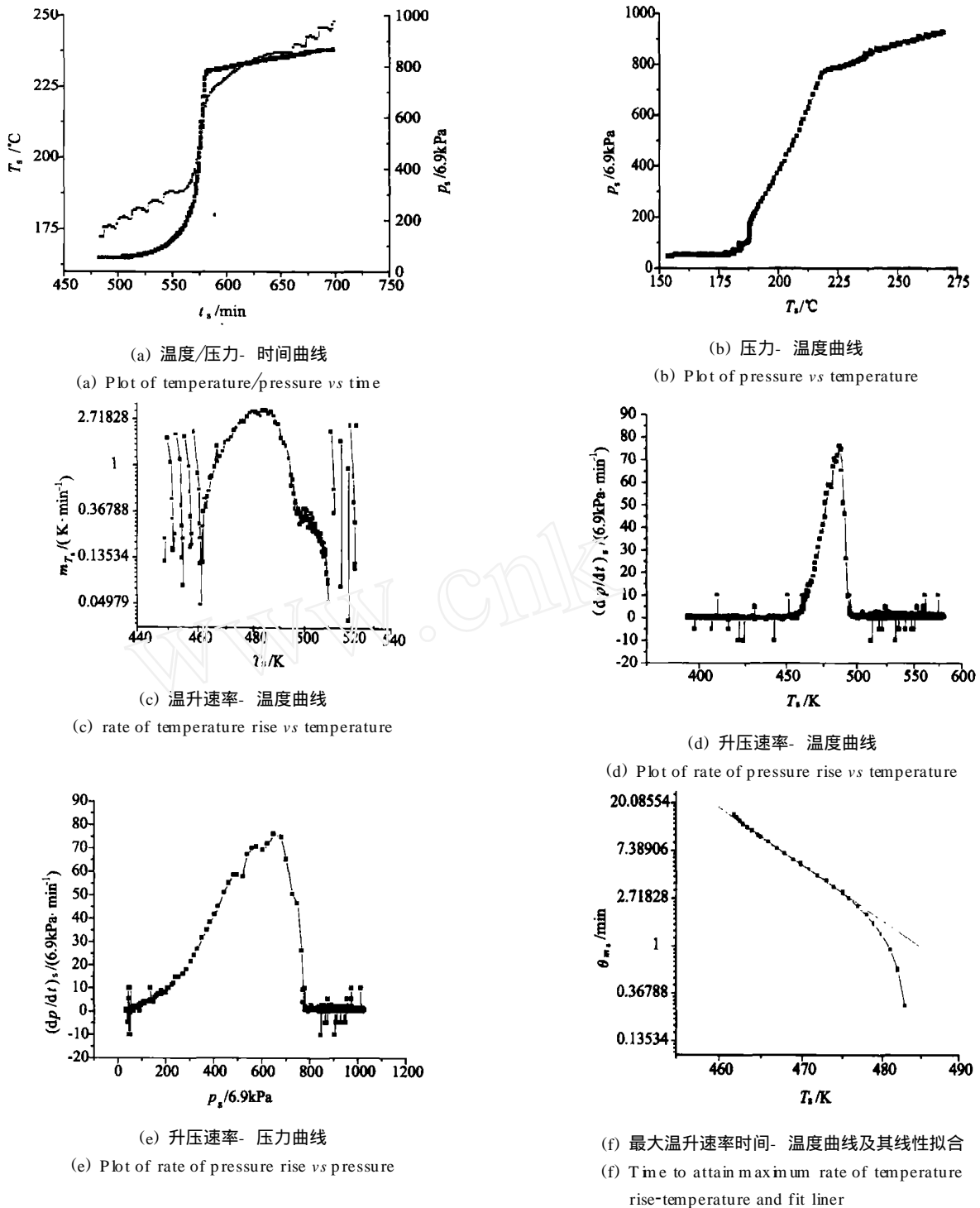


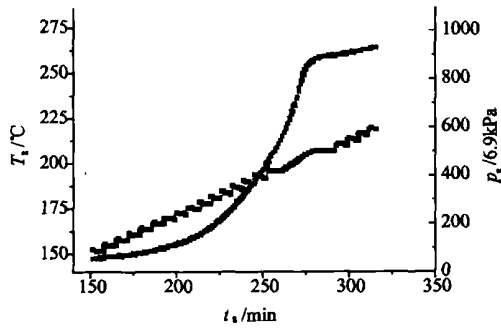
图2 L1PF6(EMC:DMC=1:1)电解液在ARC加热-等待-搜寻运行模式下测试结果

Fig 2 Measuring results of L1PF6(EMC:DMC=1:1)electrolyte under heat-wait-search mode of ARC

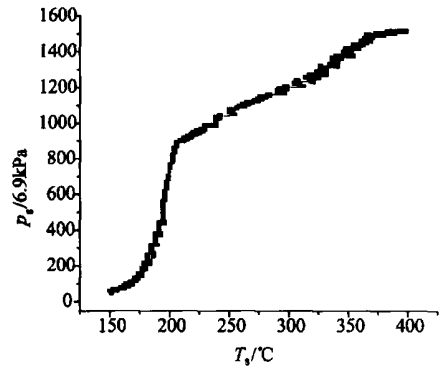
$$\ln \theta_{t_s} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{0,s}} - \ln A \right)$$

在不同的初始温度 $T_{0,s}$ 下, 最大温升速率时间- 温度曲线近似为直线, 其斜率为 $\frac{E_a}{R}$, 截距为 $(-\ln A)$, 由此可确定出表观

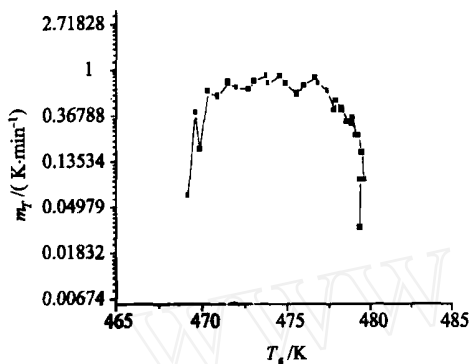
活化能 E_a 和指前因子 A 。表2给出了3种电解液样品热分解反应的热力学和动力学参数。



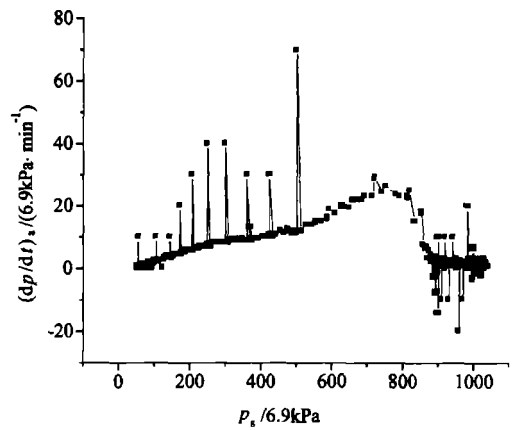
(a) 温度/压力- 时间曲线
(a) Plot of temperature/pressure vs time



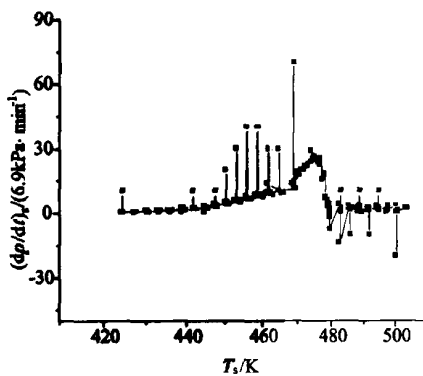
(b) 压力- 温度曲线
(b) Plot of pressure vs temperature



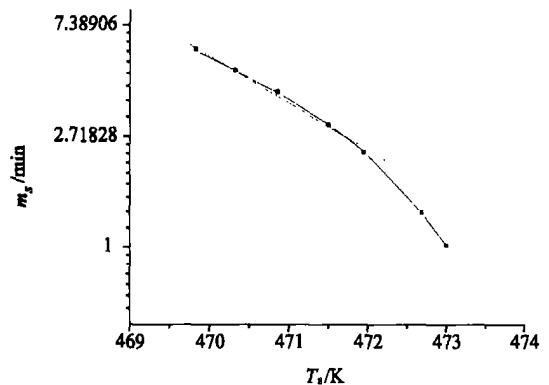
(c) 温升速率- 温度曲线
(c) rate of temperature rise vs temperature



(d) 升压速率- 温度曲线
(d) Plot of rate of pressure rise vs temperature



(e) 升压速率- 压力曲线
(e) Plot of rate of pressure rise vs pressure



(f) 最大温升速率时间- 温度曲线及其线性拟合
(f) Time to attain maximum rate of temperature rise-temperature and fit liner

图 3 LIPF₆(EC DEC= 1 1) 电解液在 ARC 加热- 等待- 搜寻模式下测试结果

Fig 3 Measuring results of 1 mol/L iPF₆(EC DEC= 1 1) electrolyte under heat-wait-search mode of ARC

2.5 热惰性因子对测试结果的校正

在使用绝热加速量热仪进行测试时, 反应产生的热量不仅用于加热样品自身, 还要加热样品容器, 因此引入热惰性因子^[10], 热惰性因子对绝热温升、初始放热温度、最高温度和到

达最大温升速率时间都有一定的影响。冯长根等^[11]对热惰性因子对这些参数的影响及校正进行了详细介绍。校正后的结果见表 3。

表2 样品热分解反应的热力学及动力学参数

Table 2 Parameters of thermodynamics and kinetics of thermal decomposition reactions

	LiPF ₆ (EC DEC DMC= 1 1 1)	LiPF ₆ (EC DMC= 1 1)	LiPF ₆ (EC DEC= 1 1)
样品质量/g	4.320 6	2.789 2	2.557 3
初始放热温度 $T_{0,s}/$	186.41	188.70	196.68
终止放热温度 $T_s/$	250.25	236.76	206.16
温度升高 $\Delta T_{ad,s}/$	63.84	46.06	9.48
最大温升速率/ $(/m in)$	2.291	3.250	0.875
达到最大温升速率的温度/	203.60	210.71	200.58
最大升压速率/ $(psi^* /m in)$	42.37	76.00	29.17
达到最大升压速率的温度/	204.46	213.72	200.69
压力升高区间/ (kPa/g)	1 354.42~ 2 173.84	455.43~ 2 074.80	1 600.11~ 2 408.65
活化能 $E/(kJ/mol)$	246.20 ± 2.87	217.81 ± 2.51	778.81 ± 34.86
线性拟合系数	0.999 05	0.998 87	0.99701
线性拟合范围/K	459.56~ 470.63	461.85~ 475.00	469.83~ 471.97
标准方差	0.022 50	0.0246 5	0.032 75

注: * 1 psi= 6.9 kPa。

表3 样品测试系统热分解特性测试数据的校正结果

Table 3 Thermal decomposition characteristic data modified by thermal inertia factor

校正参数	LiPF ₆ (EC DEC DMC= 1 1 1)	LiPF ₆ (EC DMC= 1 1)	LiPF ₆ (EC DEC= 1 1)
热惰性因子 φ	1.80	2.32	2.36
初始放热温度 $T_{0}/$	182.26	181.95	194.67
初始温升速率 $m_0/(/m in^{-1})$	0.283	0.121	0.174
最高温度 $T_t/$	297.17	288.81	217.04
绝热温升 $\Delta T_{ad}/$	114.91	106.86	22.37
达到最大绝热温升速率的时间 $\theta_h/m in$	13.33	14.47	5.76

3 结果与讨论

利用ARC对样品A:LiPF₆(EC DEC DMC= 1 1 1)、样品B:LiPF₆(EC DMC= 1 1)和样品C:LiPF₆(EC DEC= 1 1)3种电解液的热安全性进行了绝热量热测试。

1) 电解液的分解对热非常敏感,3种样品在测试区间内分别发生了一次放热反应。Botte等^[9]对1 mol·L⁻¹LiPF₆EC EMC电解液的热稳定性研究的DSC曲线展示出在主要的放热前面有一个微小的放热。但是在实验中并没有检测到这个微小放热。原因一方面可能受仪器的灵敏度所限而未能检测到;另外,实验条件的差异也可能导致这种情况发生。

2) 电解液的组成会影响电池的热稳定性。比较样品A、样品B和样品C的初始放热温度(见表3),发现DMC占50%的B样品的初始放热温度最低,含33%DMC的A样品的初始放热温度稍有提高,而不含DMC成分的C样品的初始放热温度则比A、B分别高12.24和12.72。据此推测,DMC成分可能促使电解液在更低的温度下分解。然而,Kawamura等^[12]对不同溶剂的DSC研究发现DEC比DMC反应活性更大,他们测得1 mol·L⁻¹LiPF₆(1 1 PC DMC或EC DMC、PC DEC或EC DEC)电解液放热在230~280之间。而我们测得的初始放热反应温度则与Kazuya Sato等^[13]报道的值(180)相吻合。电解液放热反应的初始温度是衡量电解液稳定性的一个重要指标,Fouchard等^[14]通过对放热分解反应的初始温度进行比较认为EC/DMC比PC/DMC的

混合电解液更稳定。因此,根据初始温度进行比较,实验中3种电解液样品的热稳定性为C>A>B。

3) 反应性物质的放热量是反映该物质反应危害程度的一个物理量,而系统的绝热温升则反映了系统放热量大小,放热量小的反应危害程度低,因此可以将系统的绝热温升作为电解液的热安全性判据之一。实验测得3种样品的绝热温升依次为A>B>C,所以,样品C的热安全性最好,其次是样品B,而样品A的初始放热温度低(与样品B仅相差0.31),最大,放出热量最多,热安全性最差。

4) 反应的激烈程度可以用反应开始到达最大温升速率所需的时间来表征。3种样品的最大温升速率时间 θ_h 分别为13.33 min、14.47 min和5.76 min,即反应的激烈程度为C>A>B,从 θ_h 的数值可以发现,电解液的放热反应并不象含能材料(如炸药)的反应那样瞬间完成,但是对于民用锂离子电池来说,安全性要求相对较高,因此电解液的热分解反应的安全隐患还是很大的。反应的激烈程度与反应的难易程度有一定相关性,比较计算得到的表观活化能, E_a 由大到小依次为C>A>B,因此样品C的反应最难发生,而样品B反应最易被引发。

5) 压力是热安全性评价的重要判据之一。从ARC测得的3种样品的压力数据来看,每克样品反应终止时的压力分别为2173.84 kPa、2074.80 kPa和2408.65 kPa,对于一个密闭的电池体系,压力越大,对电池体系的安全性要求越高,电池体系发生破裂和爆炸的危险性也就越大,因此,3种样品的

压力危险性为 $C > A > B$ 。

4 结论

通过对浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的3种电解液样品 $\text{LiPF}_6(\text{EC} + \text{DMC} = 1:1)$ 、 $\text{LiPF}_6(\text{EC} + \text{DMC} = 1:1)$ 和 $\text{LiPF}_6(\text{EC} + \text{DEC} = 1:1)$ 在绝热条件下的热安全性测试,得出3种电解液放热反应绝热状态下的初始温度分别在 182.26 、 181.95 和 194.67 ,与Kazuya Sato等^[13]报道的值(180)相吻合,但比Kawamura等^[12]测得的温度低($230 \sim 280$)。另外,从不同角度(初始放热温度、反应激烈程度、放热量、压力等)对样品的热安全性进行了分析。在影响电解液热安全性的因素中,不同因素(如初始放热温度、压力、放热量等)将对电解液的安全性有不同程度的影响,因此,在下一步的工作中需要将这些因素进行比较,寻求统一的评价标准来确定样品热安全性。

References(参考文献):

- [1] Hossein M aleki, Guoping Deng, Anaba Anani, et al Thermal stability of Li-ion cells and components [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146 (9): 3224~ 3229
- [2] Hu Guangxia (胡广侠) and Xie Jingying (解晶莹). Some consideration for lithium-ion cells' safety [J]. *Electrochemistry* (电化学), 2002, 8(3): 245~ 251
- [3] Laman F C, Gee M A and Denovan J. Impedance studies for separators in rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140: L51~ L53
- [4] Richardson T J and Ross P N. Overcharge protection for rechargeable lithium polymer electrolyte batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143: 3992~ 3996
- [5] Yoo E Hyung, Donald R Vissers and Khalil Amine. Flame-retardant additives for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119-121: 383~ 387
- [6] Richard M N and Dahn J R. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(6): 2068~ 2077
- [7] Hossein M aleki, Guoping Deng, Anaba Anani, et al Thermal stability of Li-ion cells and components [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(9): 3224~ 3229
- [8] MacNeil D D, Hatchard T D and Dahn J R. A comparison between the high temperature electrode/electrolyte reactions of Li_xCoO_2 and $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 (7): A663~ A667
- [9] Gerardine G Botte, Ralph E White and Zhang Zhengming. Thermal stability of $\text{LiPF}_6\text{-EC:EMC}$ electrolyte for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97~ 98: 570~ 575
- [10] Townsend D I and Tou J C. Thermal hazard evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter [J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37: 1~ 30
- [11] Feng Changgen (冯长根), Fu Zhimin (傅智敏) and Qian Xinming (钱新明). Improved models and applications of adiabatic method for evaluating the thermal stability of

chemicals [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology* (北京理工大学学报), 2003, 23(1): 22~ 25

- [12] Kawamura T, Kimura A, Egashira M, et al Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 104: 260~ 264
- [13] Kazuya Sato, Ikiko Yamazaki and Shigeto Okada. Mixed solvent electrolytes containing fluorinated carboxylic acid esters to improve the thermal stability of lithium metal anode cells [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 463~ 466
- [14] Fouchard D, Xie L, Ebner W and Megahed S A. Rechargeable lithium and lithium ion (RCT) batteries [A]. In: Megahed S A, ed. *Electrochemical Society PV 94-28* [C]. Miami Beach, Florida, October, 1994

Application of accelerating rate calorimeter on thermal safety of lithium-ion battery electrolytes

QIAN Xinming, ZHOU Bo

(State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract This paper introduces the author's adiabatic thermal analysis of $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ solutions of LiPF_6 with ethylene carbonate (EC) + diethyl carbonate (DEC) + dimethyl carbonate (DMC) (1:1:1 in mass), EC+DMC (1:1 in mass) and EC+DEC (1:1 in mass) Electrolytes frequently used in lithium ion battery. The thermal safety of Electrolytes is assessed then according to the results of tests. The initial temperatures of decomposition reaction of these three electrolytes are respectively 182.26 , 181.95 and 196.47 . Based on the adiabatic theory model, the activation energies of the decomposition reactions are calculated respectively, which are $(246.20 \pm 2.87) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $(217.81 \pm 2.51) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $(778.81 \pm 34.86) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The time for getting to the maximum rate of temperature rise is another value to show how drastic the reaction is, which obtained here are 13.33 min , 14.47 min and 5.76 min . The adiabatic temperature rise of these three electrolytes is 114.91 , 106.86 and 22.37 respectively. The final pressures of 1 gram of above-mentioned three samples when decomposition reactions finished are 2173.84 kPa , 2074.80 kPa and 2408.65 kPa , and the improvement of pressure, P , are 819.42 kPa , 1619.37 kPa and 808.54 kPa , respectively.

Key words: physical chemistry; electrolyte; accelerating rate calorimeter (ARC); thermal safety; activation energy

CLC number: 0646.1 **Document code:** A

Article ID: 1009-6094(2005)02-0106-03