

文章编号:1006-3471(2003)04-0387-06

聚合物锂离子电池不同化成电压下 产生气体的研究

黄 丽,金明钢,蔡惠群,郑明森,董全峰,尤金跨,林祖赓*

(厦大宝龙电池研究所,福建 厦门 361005)

摘要: 应用气相色谱方法初步探讨了聚合物锂离子电池在首次充电过程中于不同化成电压下产生气体的原因和机理. 结果表明,当电池电解液采用 1 mol/L LiPF_6 - EC ~ DMC ~ EMC(三者体积比 1 1 1)时,于化成电压小于 2.5 V 下,产生的气体主要为 H_2 和 CO_2 等;化成电压为 2.5 V 时,电解液中的 EC 开始分解,电压在 3.0 ~ 3.5 V 的范围内,由于 EC 的还原分解,产生的气体主要为 C_2H_4 ;而当电压大于 3.0 V 时,由于电解液中 DMC 和 EMC 的分解,除了产生 C_2H_4 气体外, CH_4 , C_2H_6 等烷烃类气体也开始出现;电压高于 3.8 V 后,DMC 和 EMC 的还原分解成为主反应. 此外,当化成电压处于 3.0 ~ 3.5 V 之间,化成过程中产生的气体量最大;电压大于 3.5 V 后,由于电池负极表面的 SEI 层已基本形成,因此,电解液溶剂的还原分解反应受抑制,产生的气体的数量也随之迅速下降.

关键词: 聚合物锂离子电池;化成;气体析出;SEI

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

二次电池均有密封“免维护”的要求. 密封二次电池发展至今,充放过程的气体产生和内压仍是此类电池普遍存在的问题^[1]. 特别是对使用水溶液电解液的电池,诸如铅酸蓄电池,镍金属氢化物电池,镉镍电池,锌镍电池等,其在充电过程中或过充电时,由于水分解的热力学电位低于充电电位,一般会伴随水的分解反应,即正极析氧负极析氢. 解决的办法是正极采用容量控制电极,使电池内部实现氧的内循环. 在大容量铅酸蓄电池的设计中,甚至还使用氢氧复合催化剂,从而达到消氢的目的. 近年来新兴的聚合物锂离子电池(Polymer lithium-ion battery)所用电解液为非水溶液,具有足够宽的电化学窗口,且在电路上设定了上限电压,因此充电过程并不存在正极过充时溶剂氧化分解析气的问题. 但其负极材料,于首次充电化成过程中,会因充电电压的上升,电位不断负移,从而在一定电位下发生溶剂的电化学还原并产生气体,同时形成固体电解质中间相膜(Solid electrolyte interface, SEI).

本文主要利用气相色谱仪对聚合物锂离子电池在不同化成电压下产生的气体进行分析,初步探讨了不同电压下该电池产生的气体组成,反应机理及对 SEI 层的影响.

收稿日期:2003-05-12

* 通讯联系人, Tel: (86-592)2185905 E-mail: zglin@xmu.edu.cn

国家重点基础研究发展规划(2002CB211804),科技部中小企业技术创新基金(20013516011186)资助

1 实验部分

1.1 仪 器

Arbin 16 通道化成测试仪, SP-3400 气相色谱仪(北京北分瑞利分析公司)。

1.2 样品电池的制备和化成

以 LiCoO_2 为正极, 石墨为负极, 三元电解液 EC~DMC~EMC(按体积比 1 1 1 混合), 支持电解质为 1 mol/L LiPF_6 , 装配成 700 mAh 的电池。再将电池按以下 7 种不同的条件分别化成之后, 检测各充电电压下产气的成分和体积。1) 以 0.02C 恒流充电至 2.5 V, 抽出产生的气体进行分析; 2) 以 0.02C 恒流充电至 2.0 V 后, 抽除产生的气体, 再将电池电压阶跃至 2.5 V, 恒电压 24h 后, 抽出产生的气体进行分析; 3) 以 0.02C 恒流充电至 2.5 V, 抽除产生的气体, 再将电压阶跃至 3.0 V, 恒电压 24h 后, 抽出产生的气体进行分析; 4) 以 0.02C 充电至 3.0 V 后, 抽除产生的气体, 再将电压阶跃至 3.5 V, 恒电压 24 h 后, 抽出产生的气体进行分析; 5) 以 0.02 C 充电至 3.5 V 后, 抽除产生的气体, 再将电压阶跃至 3.8 V, 恒电压 24 h 后, 抽出产生的气体进行分析; 6) 以 0.02C 充电至 3.5 V, 抽除产生的气体, 将电压阶跃至 4.0 V, 恒电压 24 h 后, 抽出产生的气体进行分析; 7) 以 0.02C 充电 3.5 V, 抽除产生的气体, 用 0.02C 充电至 4.2 V, 恒压 24 h 后, 抽出产生的气体进行分析。

1.3 电芯气胀气体成分的分析

将气相色谱采样片紧密粘贴在电池外包装的铝塑膜表面, 经色谱采样器采样后, 利用热导检测器(TCD)和氢火焰离子检测器(FID)分别对上述 7 种化成条件产生的气体进行成分分析。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

不同化成条件下产生的各种气体含量比较如表 1 及图 1 所示。图 2 为试验电池以 0.02C 充电至 2.5 V, 抽除产生的气体, 再将电压阶跃至 3.0 V, 恒压 24 h 后, 产生的气体组分经热导检测器(TCD)和氢火焰离子检测器(FID)检测得到的气相色谱图。

图 3 示出, 化成过程中其产气总量于电压 3.0 V 处最大, 而当化成电压大于 3.5 V 后, 则产生的气体就迅速减少。化成电压小于 2.5 V 时, 产生的气体主要为 H_2 和 CO_2 等; 随着化成电压的升高, 在 3.0 V~3.8 V 的范围内, 气体的组成主要是 C_2H_4 , 超出 3.8 V 以后, C_2H_4 含量显著下降, 此时产生的气体成分主要为 C_2H_6 和 CH_4 。此外, 在这一化成条件下, O_2 和 N_2 的含量极少且无明显的变化规律, 说明电池密封, 气体采样, 分析等操作过程基本上都避免了空气的干扰。

表 1 不同化成条件下产气的总量和组成

Tab. 1 The volume and category of generated gases under different-charging condition												
No.	Sample	Generated gases volume/ mL	Content/ %									
			H ₂	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CO	O ₂	N ₂
1	Charge to 2.5 V by constant cur- rent 0.02C	2.00	36.46	51.65	0.66	0.00	0.00	0.00	0.00	10.58	0.05	0.60
2	Constant voltage 2.5 V for 24 h	1.50	20.60	52.84	3.95	0.00	0.30	0.00	0.00	21.97	0.05	0.29
3	Constant voltage 3.0 V for 24 h	10.00	4.76	18.21	70.75	0.96	0.81	0.03	0.00	4.46	0.00	0.00
4	Constant Voltage 3.5 V for 24 h	8.50	5.37	4.34	73.78	5.71	1.54	0.16	0.00	9.06	0.01	0.02
5	Constant voltage 3.8V for 24 h	1.50	7.67	3.74	45.06	32.95	4.06	0.60	0.00	5.88	0.01	0.03
6	Constant voltage 4.0 V for 24 h	0.50	3.28	5.67	13.74	61.53	6.29	0.58	0.00	2.75	0.35	1.24
7	Charge to 4.3 V by constant cur- rent , then con- stant voltage 4.2 V for 24 h	0.10	5.52	8.95	0.48	65.11	7.03	0.59	0.13	11.59	0.11	0.48

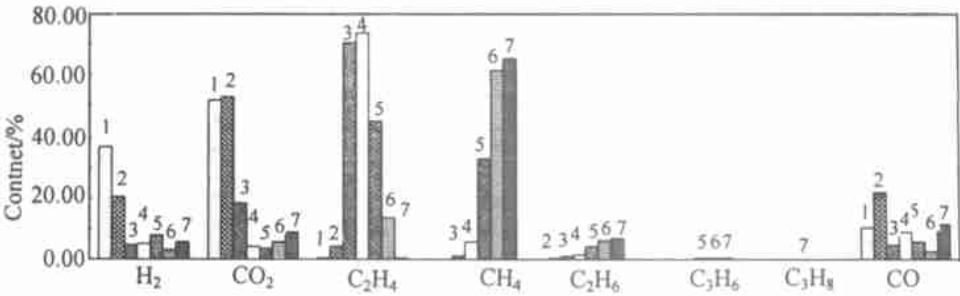


图 1 聚合物锂离子电池不同化成条件下产气组分比较

Fig. 1 Comparison between the component of generated gases under different-charging condition for polymer lithium-ion battery(No. 1 ~ 7 in Fig. 1 correspond to the Tab. 1)

2.2 讨 论

聚合物锂离子电池在首次充放电化成过程中,由于与嵌锂过程同时发生着电解液溶剂的电化学还原分解,在负极表面会形成固体电解质中间相膜(Solid Electrolyte Interface, SEI)^[2],从而使系统的电极的动力学趋于稳定.实验表明,SEI层的形成大约从化成电压 2.5 V 开始,当化成电压大于 2.5 V 后,产生的气体总量和种类迅速增加;电压超过 3.8 V 时,又因电池的负极表面基本形成了较为稳定的 SEI 层,因此,电解液溶剂的还原分解速率逐渐减慢,产生的

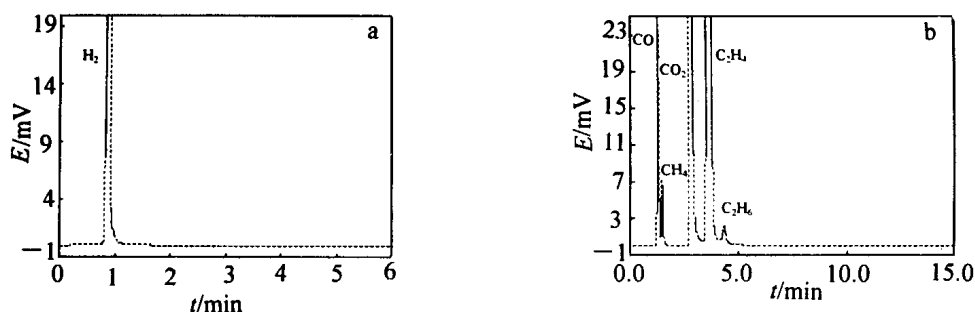
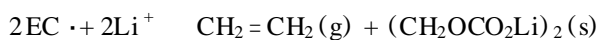
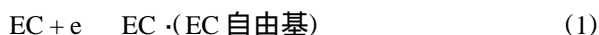


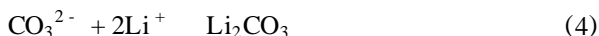
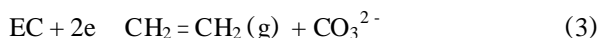
图2 由表1第3化成条件下产生的气体经热导检测器(TCD)(a)和氢火焰离子检测器(FID)(b)检测的气相色谱图

Fig.2 The pattern of the generated gases detected by thermal conductivity detector (TCD) (a) and flame ionization detector (FID) (b) correspond to the third charging condition lists in Tab. 1

气体的总量反而急剧下降. 其中, 3.0 V ~ 3.5 V 之间为 SEI 层的主要形成电压区间. 而在这一电压区间, 产生的气体组分主要为 C_2H_4 . 因此可以认为, 这时 SEI 层的形成机理主要是电解液溶剂中 EC 的还原分解. 该反应历程包括一电子反应和二电子反应^[3]. 分别为: 一电子反应形成烷基碳酸锂并生成大量的乙烯气体:



二电子反应形成 Li_2CO_3 和 CO



以上, 烷基碳酸锂和 Li_2CO_3 均为 SEI 膜的主要成分. 但如化成电压超过 3.5 V, 则 CH_4 和 C_2H_6 上升为 SEI

膜的主要成分. 可以认为, 此时的反应主要为溶剂中的 DMC 和 EMC 发生了还原分解. 两者的一电子还原形成烷基碳酸锂和烷氧基锂, 同时还释放出 CH_4 , C_2H_6 和 C_3H_8 等烷烃类气体:

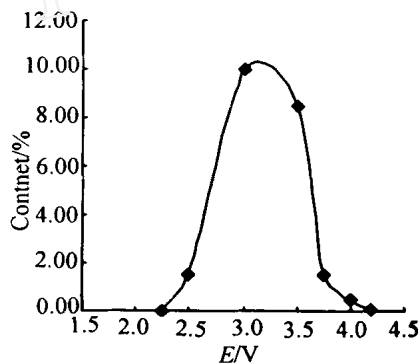
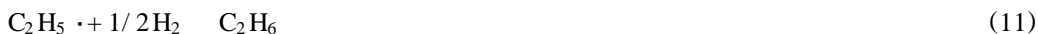


图3 聚合物锂离子电池不同化成电压下产气总量

Fig.3 The content of generated gases in different-charging voltage for polymer lithium-ion battery



DMC的二电子反应生成烷氧基锂和CO等^[4]:



综上可得:在充电过程中,随着锂的嵌入,SEI层的形成过程也同时进行,但其主反应随着化成电压的变化而有所不同,从而SEI内外层的组成与结构也可能不尽相同。

低电压下产生的H₂和CO₂可能是电解液中微量水的影响。微量水在较低化成电压下,可发生以下反应,产生H₂。



此外,少量的水还可与支持电解质LiPF₆发生还原反应,生成HF。而生成的HF继续与SEI膜中的烷基碳酸锂或LiCO₃反应,生成CO₂。



研究过程中,作者特意于电解质溶液体系中引进不同比例的水,结果发现,随着微量水的增加,H₂和CO₂的含量也明显的加大。

3 结 论

1)对锂离子电池第1次充电化成,其负极表面形成SEI层的主要反应会因化成电压之不同而不同。当使用1 mol/L LiPF₆ EC~DMC~EMC(体积比1:1:1)作电解液时,SEI层的形成始于2.5 V,其中3.0~3.5 V为主要形成区间,相应的主反应为EC的还原分解。随着化成充电电压上升,EC的还原分解减慢,DMC、EMC的还原分解加快。大于3.8 V后,DMC和EMC的还原分解成为主反应。

2)采用CC/CV制对锂离子电池作第1次充电化成,由于在4.2 V以前的恒流阶段,其充电电压会随时间而变化,此时形成SEI层的主反应也随之变化。可见,溶剂的性质以及首次充电化成制度,均可能影响SEI层的组成与结构。

Study on the Gas Generation in Different Charging Voltage during Formation Process in Polymer Lithium-ion Battery

HUANG Li, JIN Ming-gang, CAI Hui-qun, ZHEN G Ming-sen,
DONG Quan-feng, YOU Jin-kua, LIN Zu-geng^{*}

(Xiamen University Powerlong Battery Research Institute, Xiamen 361005, China)

Abstract: The gases of polymer lithium-ion battery (PLI) generated under different voltages during the first charging process were examined by means of gas chromatography (GC), and the mechanism of the gas generation was discussed. The electrolyte used in batteries was 1 mol/L LiPF_6 -EC~DMC~EMC=1:1:1 (in volume). The results showed that when the charging voltage is less than 2.5 V, the main component of generated gases are H_2 and CO_2 , and when the charging voltage is 2.5 V, EC begins to decompose. Due to the decomposition of EC, the main generated gas is C_2H_4 when the charge voltages between 3.0 V and 3.5 V. As the voltage is higher than 3.0 V, the generated gases composed of C_2H_4 as well as CH_4 and C_2H_6 . The later are caused by the decomposition of DMC and EMC. When the charging voltage is higher than 3.8 V, the decomposition of DMC and EMC becomes dominant. Furthermore, when the voltages are between 3.0 V and 3.5 V, the volumes of generated gases are the most. Since the solid electrolyte interface (SEI) on the surface of carbon electrode has been formed, while the charging voltage higher than 3.5 V, the decomposition of the electrolyte slowed down and then restrained, and the volume of the generated gases decreased quickly.

Key words: Polymer lithium-ion battery, Formation, Gas generation, SEI

References:

- [1] Zhang Y C. Study on the evolution and recombination of the internal gas in sealed secondary batteries[D]. 2000,7.
- [2] Huang KL, Lu Z Z, Liu S Q. On capacity fading and its mechanisms for lithium-ion batteries[J]. Battery Bi-monthly, 2001, 3(31): 142~145.
- [3] Li W S, Qiu S Z. Causes for capacity decreases of Li ion batteries[J]. Chinese Battery Industry, 2001, 6(1): 21~24.
- [4] Shin Jee-Sun, Han Chi-Hwan, Jung Un-Ho, et al. Effect of Li_2CO_3 additive on gas generation in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109: 47~52.