

文章编号:1006-3471(2002)03-0245-07

影响锂离子电池安全性的因素

胡广侠*, 解晶莹

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所能源室, 上海 200050)

摘要: 锂离子电池的安全性一直是锂离子电池,特别是大型锂离子电池研制、生产、使用中的关键性问题,通过对锂离子电池的材料、制造工艺以及使用条件等方面的探讨,分析影响锂离子二次电池安全性的各种因素.

关键词: 锂离子电池;安全性;材料;制造工艺;使用条件

中图分类号: TM911

文献标识码: A

随着信息技术的蓬勃发展,以及对环保重视程度的不断提高,人们需要能量高、体积小、重量轻、安全可靠的电源作为便携式电子产品(如:移动电话、PDA、手提电脑等)和电动车辆的动力源. 锂离子二次电池以其高比能量($100 \sim 130 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)、高电压(单体电池 3.6 V)、体积小、重量轻、安全性好等优点,近十年来获得了巨大的发展,已成为通讯类电子产品的主要能源之一. 目前,国内外一些研究单位和生产厂家已开始研究和生产大容量的大型锂离子电池及其电池组,为电动车、航空航天器、大中型通讯装置提供动力. 虽然,锂离子二次电池的安全性相对于金属锂二次电池有了很大的提高,但仍存在着许多隐患,譬如:由于电池的比能量高,且电解液大多为有机易燃物等,当电池热量产生速度大于散热速度时,就有可能出现安全性问题^[1]. 根据 Ph. Biensan 等^[2]的研究证明:锂离子电池在滥用的条件下有可能达到使铝集流体熔化的高温($> 700^\circ\text{C}$),从而导致电池出现冒烟、着火、爆炸、乃至人员受伤等情况. 因此对锂离子电池的研制和生产来说,电池的安全性不仅是指在各种测试条件下不出现冒烟、着火、爆炸等现象,最为重要的是确保人员在电池滥用的条件下不受到伤害.

以下分别从锂离子电池的材料、制造工艺和使用条件等方面讨论影响锂离子二次电池安全性的各种因素.

1 材料对锂离子二次电池安全性的影响

1.1 负极活性物质

锂离子二次电池的负极活性材料主要为碳材料. 其成功之处即在于以碳负极替代了锂负极,从而充放电过程中锂在负极表面的沉积和溶解变为锂在碳颗粒中的嵌入和脱出,减少了锂枝晶形成的可能,大大地提高了电池的安全性. 但这并不表示使用碳负极不存在安全性问题.

收稿日期:2001-10-19,修订日期:2002-04-05

* 通讯联系人:胡广侠, Tel: 021-62511070-8930; Email: hgx@mail.sim.ac.cn

其影响锂离子二次电池的安全性因素表现在以下几个方面:

1) MacNeil D D 等^[3]的研究表明:随着温度的升高,嵌锂状态下的碳负极将首先与电解液发生放热反应.在相同的充放电条件下,电解液与嵌锂人造石墨反应的放热速率远大于与嵌锂的 MCMB、碳纤维、焦碳等的反应放热速率.硬碳类材料、软碳类材料、石墨类材料的碳层间距 d_{002} 约分别为 0.38 nm、0.34 ~ 0.35 nm、0.335 nm,当锂嵌入碳后,层间距约为 0.371 nm.石墨类材料的层间距最小,其在锂离子的嵌入和脱出过程中形变最大,锂离子在此类碳层中的扩散速度也较慢,大电流充放电时,极化大、电阻大,电池的安全性差,硬碳类材料则反之^[4~6].然而也有人认为:石墨化程度增加可以降低锂离子扩散的活化能,有利于锂离子的扩散,而硬碳类材料由于存在大量的空洞,大电流充放电时,其表现接近于金属锂负极,安全性反而不好^[7~8].

2) Yuichi Sato 和张泽波等^[9~10]认为:电极中颗粒之间大多为点接触,故小颗粒碳负极电阻比大颗粒碳负极的大,但后者由于半径大,其在充放电过程中膨胀收缩变化较显,据此如将大小颗粒按一定配比制成负极即可达到扩大颗粒之间接触面积,降低电极阻抗,增加电极容量,减小活性金属锂析出可能性的目的.

3) 电池的 SEI 膜乃由溶剂分子、锂盐阴离子、杂质分子在充放电过程中经还原分解而产生的不溶物于负极表面沉积而形成. SEI 膜形成的质量直接影响锂离子电池的充放电性能与安全性,据有关报道:将碳材料表面弱氧化,或经还原、掺杂、表面改性的碳材料以及使用球形或纤维状的碳材料都有助于 SEI 膜质量的提高^[3,4,11~15].

1.2 导电剂

常用的导电剂是乙炔黑.一般认为:乙炔黑晶格化程度低,锂离子在其中嵌脱的吉布斯自由能变化不大;又因乙炔黑的导电率较大,电阻放热较小,故其影响电池安全性的程度较小. Sooho Ahn 等^[16]以纳米不锈钢纤维作导电剂并与乙炔黑进行比较后,认为:导电剂对锂离子电池的大电流充放能力有较大的影响,采用纳米不锈钢纤维能降低电极的电阻,提高导电性,达到减少充放电过程中放热量的效果.

1.3 粘结剂

1) 研究表明:以 MCMB 与多种粘结剂制成的浆料,在无添加剂的条件下,于铜箔上涂布,其效果因粘结剂不同而差别很大.性能不好的粘结剂,黑膜大面积脱落,对电池的安全将有严重危害.文献认为^[17]:对 PVDF 粘结剂,分子量平均在 10 万以上的,才能达到较好的粘结效果.

2) 粘结剂的用量过少,成膜效果不好,表面活性物质在充放电过程中容易脱落;但用量过大,将导致电池的内阻增大,一般条件下用量以 5 %wt 左右为宜;

3) Ph. Biensan 等^[2]对全状态负极的 DSC 研究认为:粘结剂与锂在高温下反应产生大量的热量;不同粘结剂发热量也不同,PVDF 的发热量几乎是无氟粘结剂的 2 倍.

1.4 正极活性物质

目前锂离子电池常用的正极材料为 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 及其掺杂化合物,其中 LiCoO_2 、 LiNiO_2 具有二维层状的 $-\text{NaFeO}_2$ 结构, LiMn_2O_4 为尖晶石的三维隧道结构.

据相关文献^[2,4,8,18~23],可认为正极活性物质对电池安全性的影响有以下几点:

1) 不同正极活性物质的晶格分解温度以及其与电解质反应的放热峰均不相同,从而表现出它们热稳定性的不同.一般可认为:各正极物质的放热量 $\text{LiNiO}_2 > \text{LiCoO}_2 > \text{LiMn}_2\text{O}_4$,热稳定性 $\text{LiNiO}_2 < \text{LiCoO}_2 < \text{LiMn}_2\text{O}_4$,掺杂的 LiNiO_2 的电化学稳定性比纯 LiNiO_2 的高,但热稳定性与 LiMn_2O_4 相近;

2) 在锂离子电池滥用的条件下,随着电池内部温度的升高,正极发生活性物质的分解和电解液的氧化.这两种反应将产生大量的热,从而导致电池温度的进一步上升.同时不同的脱锂状态对活性物质晶格转变、分解温度和电池的热稳定性影响相差很大,例如: $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 由层状结构向尖晶石结构的转变温度为 200 ,分解温度为 240 ,而 $\text{Li}_{0.3}\text{NiO}_2$ 的转变温度为 170 ,分解温度为 200 ;

1.5 溶剂^[20,24~26]

锂离子电池一般使用的溶剂有 PC、EC、EMC、DMC 等有机易燃物,其本身就是影响电池安全性的主要原因.不同溶剂的分解电压不同,例如:EC/DEC(1:1)、EC/DMC(1:1)、PC/DEC(1:1)分解电压依次为 4.25 V、5.1 V、4.35 V.因此应根据电池使用的要求选择适当的溶剂,避免可能发生的危险;溶剂的含水量亦须进行严格的控制,否则有可能发生 SEI 膜分解、气胀等问题.

1.6 锂盐^[2,22,27~29]

在 SEI 膜的组成中,约有 50 % 来自锂盐阴离子的还原分解产物,因此锂盐的选择至关重要.目前常用的锂盐有 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等,其中, LiClO_4 虽有较高电导率,但为强氧化剂,使用不安全, LiAsF_6 的电导率、热稳定性较好,但毒性大,而 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 则会腐蚀铝集流体;许多文献认为 LiPF_6 是一种较为优良的锂盐,这一观点已被 Ph. Biensan 等在对 LiPF_6 、 LiBF_4 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 的高温 DSC 分析后得到部分证实.

1.7 添加剂

1) SEI 膜通常由 Li_2CO_3 、 LiOCH_3 等难溶物组成,使用添加剂来促进 SEI 膜的形成是今后电解液的发展方向.J. O. Besenhard 等研究了无机添加剂 CO_2 、 N_2O 、 CO 、碳基化合物、 S_x^{2-} 、 SO_2 、ES(亚硫酸乙烯酯)等对锂离子电池性能的影响.结果表明,这些添加剂对在石墨电极上快速形成 SEI 膜很有效,其第 1 次循环效率可达 90 %,而且显著降低随后循环的不可逆容量.负极表面形成稳定的 SEI 膜有助于提高单体电池的稳定性.

2) 添加剂还可对锂离子电池起到一定的保护作用.例如:使用如 Li_2CO_3 等正极添加剂,当过充情况发生时产生气体,激活压力切断装置,使电池断路^[31~32];另有一些有机单体添加剂,在电池过充或过热的条件下,可使电解液发生聚合,增大电池内阻^[33~34],从而达到减小电流,降低电池放热量的目的.

1.8 隔膜

1) 液态锂离子电池隔膜^[2]

人们希望锂离子电池的隔膜能在滥用条件下起到保险丝的作用.隔膜的孔率、孔径大小

及其分布将影响到电池的内阻、锂离子在电极表面的嵌入、脱出以及迁移的均匀性。一般而言,孔率为 40 % 左右,且分布均匀。而孔径小于 10 nm 的隔膜能阻止正负极的小颗粒运动,从而提高锂离子电池的安全性;隔膜的绝缘电压与其防止电池正负极的相互接触有着直接关系。隔膜的绝缘电压依赖于隔膜的材质、结构、以及电池的装配条件;热闭合性温度对防止电池热失控有着极为重要的作用。人们希望隔膜的热闭合温度和熔融温度差值应尽可能地大,但实际上,同一种材料的热闭合温度和熔融温度不可能相差太大,改进方法是使用复合膜,如:PP/PE/PP,利用低熔点的 PE(125)在温度较低的环境下起到闭孔作用,而 PP(155)又能保持隔膜的形状和机械强度,防止正负极接触,保证电池的安全性。

2) 聚合物电解质膜^[35~37]

聚合物锂离子电池与液体锂离子电池最大的区别在于隔膜的不同,相对而言,聚合物锂离子电池无可见电解质,安全性大大提高。聚合物电解质膜由聚合物骨架和电解液构成。骨架是由聚合物通过化学交联和物理交联形成的,既作为电解质膜的支撑,也为电解液提供通道和空间。化学交联的骨架比较稳定,而物理交联的骨架在电解液的作用下有可能溶解或晶化,从而导致电解液溢出,或使正负极接触发生短路。有些研究者是在 SPE 中间夹 1 层 PE 膜以提高其机械性能并在较高温度下保持不变形的能力。

2 制造工艺对锂离子电池的影响

1) 浆料的均匀度决定了活性物质在电极上分布的均匀性,从而影响电池的安全性,实验表明:制浆过程时间过短,浆料不匀,电池在充放电的过程中有可能出现 1.1 节中所述的情况,而制浆过程时间过长,浆料过细,电池的内阻则过大。其次涂布厚度及其均一性也影响到锂离子在活性物质中的嵌入和脱出。例如:负极膜较厚,不均一,因充电过程各处极化大小不同,就有可能发生金属锂在负极表面局部沉积的情况。

2) 在涂布工艺中,希望通过加热将浆料中溶剂全部除去,如加热温度或时间不够,难免有残留的溶剂,致使部分粘结剂溶解,造成部分活性物质剥落;反之,加热温度过高,则粘结剂有可能发生晶化,也会使活性物质剥落,从而产生电池内部短路。

3) 电芯的正负极容量的配比是关系到锂离子电池安全性的重要环节。正极容量过大将会出现金属锂在负极表面沉积,而负极过大电池的容量会有较大的损失,因此装配过程中一般要求负极容量约过量 10 %,这样便可确保电池的安全性,又不至于引起电池较大的容量损失。电芯压制时,压力过小活性物质可能剥落,过大则隔膜可能出现微裂纹。此外,若绝缘胶带选取不当造成胶带上物质溶于电解液也有可能使电池产生内部短路。还应指出,由于电池的电解液多为腐蚀性较强液体,如果密封材料选择不当,将会引起电解液泄漏。同时就软包装的电池而言,铝箔的厚度、极耳引出处的密封性和绝缘性都是影响电池安全性的重要因素。

3 使用条件对锂离子电池安全性的影响

1) 实验表明:锂离子电池在高温下的容量衰减较常温下快。电池组工作时,如无其它热平衡手段,某些电池的过充,过放就会发生;高温条件下若电池的放热速度大于散热速度,将引起电解液的阳极氧化以及电解液、阳极活性物质、阴极活性物质、粘结剂的热力学分解等问题;低温条件下,由于锂离子的沉积速度有可能大于嵌入速度,从而导致金属锂沉积在电极表面,当

回复到常温下使用时,故障就难免发生。

2) 在过充条件下,锂离子电池的安全性与电池的正极材料和充放电制度有着密切的关系。Shin-Ichi Tobishima 等^[18]认为:a)在滥用条件下,隔膜于 120 °C 发生闭孔作用后,由于热传递的滞后效应,温度将继续上升,由于 LiCoO_2 的热力学稳定性范围较窄,以此材料构成的电池,难免在此时发生分解反应,从而导致出现灾难性的后果,而 LiMn_2O_4 因其热力学稳定性范围较宽,表现较好;b)根据公式(1)、(2)



在正常充电条件下对 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 电池 ($x = 0.5$) 和 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电池 ($x = 0.9$),于过充条件下前者的负极锂增加 100%,而后者的负极锂仅增加 11%。当电池过放至 1~2 V 时,作为负极集流体的铜箔将开始溶解,并于正极上析出,小于 1 V 时正极表面则开始出现铜枝晶,锂离子电池内部短路。

3) 作为民用通讯类产品的锂离子电池,由于使用环境相对较好,单体电池容量低,环境对电池安全性的影响并不突出。但对电动车、野战通讯器材等由于使用环境复杂、单体电池的容量较高,电池组中的单体电池工作环境相差较大,通常遇到如下问题:

a) 强震动下,锂离子电池的极耳、接线柱、外部的连线、焊点等可能会折断、脱落,而电池极片上的活性物质也可能剥落,从而引发电池(组)的内部短路、外部短路、过冲、过放、控制电路失效,进而导致一系列危险情况;环境湿度较大,特别是在酸性、碱性、或由于电池本身的缺陷,以致很容易出现电池(组)的外部短路;在高功率、大电流充放电条件下,可能导致电池及其控制电路极耳的熔化、导线及电子元器件的损坏。

b) 由于某些极端情况如:外部短路、碰撞、针刺、挤压等是无法完全避免的。因此,应根据实际使用条件进行相关的设计。

综上所述:锂离子电池安全性问题与电池材料、保护装置、制造工艺、使用环境都有直接的关系。虽然锂离子电池的安全性问题比较突出,但相对于铅酸电池多年完善的历史,锂离子电池在短短的 10 多年里已取得很大的成功。

Some Consideration for Lithium-ion Cells ' Safety

HU Guang-xia^{*}, XIE Jing-ying

(Department of Energy Science & Technology, Shanghai Institute of Microsystem & Information Technology Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The safety is the most important problem for lithium-ion cells, especially for large lithium-ion cells. In this paper, some information about lithium-ion cells' safety can be learned by discussing several aspects of lithium-ion cells, such as, materials of lithium-ion cell, manufactur-

ing processes , using conditions and so on.

Key words : Lithium-ion cell , Safety , Material , Manufacturing process , Using condition

References :

- [1] Shirichi Tobishima , Jurchic Yamaki. A consideration of lithium ion safety[J]. Journal of Power Sources , 1999 ,81-82 : 882 ~ 886.
- [2] Biensan Ph , et al. On safety of lithiumrion cells[J]. Journal of Power Sources ,1999 ,81-82 :906~ 912.
- [3] MacNeil D D , et al. Safety of carbon Materials for lithiumrion batteries , www.physic.dal.ca/ ~ dahn/ dean/ carbon99. html.
- [4] Dahn J R , et al. Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon[J]. Electrochimica Acta. , 1993 ,38:1 179.
- [5] Akihiro Mabuchi , et al. Charge/ discharge characteristics of the mesocarbon microbeads heat treated at different temperatures[J]. Electrochem. Soc. , 1995 , 142 , 1 041~ 1 046.
- [6] Tao Zheng , et al. Lithium insertion in high capacity carbonaceous materials[J]. Electrochem. Soc. , 1995 , 142: 2 581 ~ 2 590.
- [7] Takami , et al. Structural and kinetic characterization of lithium intercalation into carbon anodes for secondary lithium batteries[J]. J. Electrochem . Soc. , 1995 ,142: 371~ 379.
- [8] Broussely M , et al. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries[J]. Electrochem Acta , 1999 , 45 :3 ~ 22.
- [9] Yuichi Sato , et al. Particle-size effect of carbon powders on the discharge capacity of lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources , 1998 ,75 : 271 ~ 277.
- [10] Zhang Zebo , et al. Particle size effect of MCMB on performance of lithium ion batteries[J]. New Carbon Materials , 1999 , 14(4) :
- [11] Xu Zhong-yu , et al. Research progress on compatibility of electrolyte with carbon negative electrode in lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources , 2000 , 24(3) :171.
- [12] Qiu Wei-hua , et al. Study on coke/ graphite composite as anodematerials for lithium ion batteries[J]. , Chinese Journal of Power Sources , 1999 , 23(1) : 7.
- [13] Ma shu-hua , et al. Surface modification of carbon materials used as anode of lithium ion batteries[J]. Electrochemistry , 1996 ,2:413 ~ 419.
- [14] Yongju Jung , et al. Lithium insertion in disordered carbons prepared from organic polymers[J]. Electrochem. Soc. , 1998 ,145(9) :3 123 ~ 3 129.
- [15] Chil-Hoon Doh ,et al. Initial capacity fading of meso-phase pitch based carbon fiber asAnode material of lithium ion battery[J]. Bull Korean Chem. Soc. , 2000 21(2) : 169.
- [16] Soohoo Ahn , et al. Development of high capacity , high rate lithium ion batteries utilizing metal fiber conductive additives[J]. Journal of Power Sources , 1999 ,81-82 : 896~ 901.
- [17] Aita Tomoyuki , et al. Vinylidene fluoride polymer-based binder solution and electrode-forming composition [P]. EP:791973 , 1997.
- [18] Shirichi Tobishima , et al. Lithium ion cell safety[J]. Journal of Power Sources , 2000 ,90:188~ 195.
- [19] Yoshiyasu Saito , et al. Thermal studies of a lithiumrion battery[J]. Journal of power sources , 1997 ,68 : 451 ~ 454.

- [20] Ceder G, et al. The electrochemical stability of lithium-metal oxides against metal reduction[J]. Solid State Ionics, 1998, 109: 151 ~ 157.
- [21] Sun Chun-wen. The development of lithium-ion cells, chinalithium. 51. net/ 13. htm.
- [22] PolyStor Corporation Design Consideration for Lithium-ion Cells, www.polystor.com.
- [23] Cao Chun-hai. Li-ion rechargeable battery[J]. Journal of Salt Lake Science, 1994, 2(4): 54 ~ 59.
- [24] George E Blomgre. Electrolytes for advanced batteries[J]. Journal of Power Sources, 1999, 81-82: 112 ~ 118.
- [25] Heider U, et al. Challenge in manufacturing electrolyte solutions for lithium and lithium ion batteries quality control and minimizing contamination level[J]. Journal of Power Sources, 1999, 81 - 82: 119 ~ 122.
- [26] Chen De-jun. Organic electrolyte for lithium ion battery[J]. Battery Industry, 1999, 4(Aug): 149 ~ 153.
- [27] Kominato A, et al. Analysis of surface films on lithium in various organic electrolytes[J]. Journal of power sources, 1997, 68: 471 ~ 475.
- [28] Gerardine G Botte, et al. Thermal stability of LiPF₆-EC:EMC electrolyte for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 570 ~ 575.
- [29] Huang Wen-huang, et al. Study on non-aqueous electrolytes for lithium-ion battery[J]. Battery Industry, 1999, 6(Dec): 206 ~ 209.
- [30] Besenhard J O, et al. XPS studies of graphite electrode materials for lithium ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2000, 167: 99 ~ 106.
- [31] Yamamda Yasuyuki, Magnetic recording medium[P]. U. S. Patent :No. 4 943 479, 1990-06-24.
- [32] Fujita Shigeru, et al. Nonaqueous electrolyte secondary battery[P]. EP: 536425, 1993-04-14.
- [33] Rohan James F, et al. Chemical overcharge protection of lithium and lithium-ion secondary batteries[P]. U. S. Patent :5858573, 1998-01-25.
- [34] Dan Pnina, et al. Non-aqueous safe secondary cell[P]. EP: 614239.
- [35] Kazuo Murata, et al. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries[J]. Electrochimica Acta, 2000, 1 501 ~ 1 508.
- [36] Gu Lixia, et al. Polymer lithium-ion batteries, chinalithium. 51. net/ 009. htm.
- [37] Zhang Zi-peng, et al. Recent research development of composite polymer electrolytes[J]. Journal of function polymers, 1999, 4: 497 ~ 502.