文章编号: 1004-0609(2007)04-0629-07

# 高温下锂离子电池电解液与电极的反应

胡传跃<sup>1</sup>,李新海<sup>2</sup>,郭 军<sup>1</sup>,汪形艳<sup>1</sup>,易 涛<sup>1</sup>

(1. 湖南人文科技学院 化学与材料科学系, 娄底 417000;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要:采用 DSC 和 XRD 方法研究了 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> 电解液的热行为,发现 EMC 和 H<sub>2</sub>O 降低了 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> 电解液(溶剂为 EC\DML,质量比为 1:1)的热稳定性。电解液热分解反应是 EMC 分解生成 DEC 和 DMC,而 DEC 和 DMC 与 LiPF<sub>6</sub>的分解产物 PF<sub>5</sub>发生系列化学反应,释放大量反应热与气体。由于可燃性电解液与 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 的 热分解产物 O<sub>2</sub>之间发生燃烧反应,使 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>发生复杂的热分解反应。高温下电解液与 LiC<sub>6</sub>电极的热反应主要 是:固体电解质膜(SEI 膜)的碎裂反应,LiC<sub>6</sub>与粘结剂和电解液之间的反应。热反应主要发生在石墨的表面,而 石墨的晶形结构在 160 ℃热反应前后没有变化。

关键词: 电解液; 锂离子电池; DSC

中图分类号: O 646; TM 912 文献标识码: A

# **Reactions between electrolyte and electrode of lithium ion batteries at elevated temperature**

HU Chuan-yue<sup>1</sup>, LI Xin-hai<sup>2</sup>, GUO Jun<sup>1</sup>, WANG Xing-yan<sup>1</sup>, YI Tao<sup>1</sup>

 Department of Chemistry and Material Science, Hunan Institute of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China;

2. School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Reactions between  $Li_{0.5}CoO_2$  electrode and 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> electrolyte at elevated temperature for lithium ion batteries were studied with differential scanning calorimeter (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the thermal stability of 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> ethylene carbonate (EC)-dimethyl carbonate(DMC)(1:1, mass ratio) electrolyte decreases by the impurity H<sub>2</sub>O and ethylmethyl carbonate (EMC) solvent. DEC and DMC are produced from the thermal decomposition reaction of EMC. A large amount of gases and heat are produced through series of chemical reactions among DEC and DMC and PF<sub>5</sub> from decomposition of LiPF<sub>6</sub>. In the presence of sufficient electrolyte, the decomposition reactions of Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> proceeds in a clear stepwise manner through solid phases as a function of temperature. Electrolyte combustion reactions take place due to the evolved oxygen from the decomposition of Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> that releases large amounts of heat. The thermal reactions between electrolyte and LiC<sub>6</sub> electrode of lithium ion batteries at elevated temperature includes the chipping reaction of solid electrolyte interface (SEI) film, the reaction between electrolyte and LiC<sub>6</sub> and the reaction between adhesives and LiC<sub>6</sub>. However, the crystal structure of graphite does not change after thermal reaction at 160 °C.

Key words: electrolytes; lithium-ion batteries; differential scanning calorimeter

由可逆嵌入与脱嵌的炭素材料如石墨、石油焦等 取代金属锂制备锂离子电池,提高了电池的循环寿命 与快速充电能力,提高了电池的安全性<sup>[1-3]</sup>。目前,人 们对锂离子电池的电解质和电极材料进行了大量研

收稿日期: 2006-09-26; 修订日期: 2007-01-08

通讯作者: 胡传跃, 讲师, 博士; 电话: 0738-8325065; E-mail: huchuanyue@vip.sina.com.cn

究<sup>[1,4-16]</sup>,但关于锂离子电池安全性的研究较少。在此, 本文作者针对锂离子电池在过充电过程中电池内部形 成的高温现象,采用差示扫描量热方法研究电解液及 其在电池正极与负极热反应过程中的行为,以揭示锂 离子电池在过充电时有关电解液热行为的规律。

### 1 实验

#### 1.1 仪器和试剂

仪器为:差示扫描量热仪(MDSC 2910型); BS9300 锂离子电池综合测试仪(广州擎天有限公司制造);真空干燥箱(DZG-404型,天津天宇技术实业有限公司制造);手套箱(MB150B-G,德国 MBRAUN 公司制造)。

试剂为:聚偏二氟乙烯(PVDF);乙炔碳黑;石墨; LiCoO<sub>2</sub>; 电解液 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC(溶剂 的质量比为 *m*(EL):*m*(DML):*m*(EML)=1:1:1)。

#### 1.2 DSC 测试

将 PVDF、乙炔黑与 LiCoO<sub>2</sub> 按一定的质量比混合 均匀制备 LiCoO<sub>2</sub> 电极,另将石墨与 PVDF 按一定质 量比制备石墨电极。以厚度为 0.3 mm 的锂箔作对电 极,制备 Li/LiCoO<sub>2</sub> 与 Li/graphite 的 CR2025 电池,电 解液采用 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC。Li/LiCoO<sub>2</sub> 电池以  $1.3 \times 10^{-4}$  mA·mm<sup>-2</sup> 的电流密度充电至 4.2 V, 然后在 4.2 ~2.75 V 之间循环 5 次,最后,以 4.2 V 恒 压充电至电流密度接近 0 mA·mm<sup>-2</sup>,稳定电极达到 4.2 V,使 LiCoO<sub>2</sub> 转变为 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>。Li/graphite 电池以  $1.3 \times 10^{-4}$  mA·mm<sup>-2</sup> 的电流密度充电至 0 V,然后在 0~1.5 V 之间循环 5 次,最后以 5×10<sup>-4</sup> mA·mm<sup>-2</sup> 的电 流密度充电至 0 V,石墨形成 LiC<sub>6</sub> 结构。

将以上制备的电池在手套箱中拆开,用不锈钢刮 刀分别在 LiCoO<sub>2</sub> 电极与石墨电极上获取 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 与 LiC<sub>6</sub>粉末样品,并迅速制备成 DSC 样品,整个过程在 15 min 内完成。对制好的样品在 20 min 内开始进行 DSC 测量。将 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 电极粉末以 DMC 溶剂浸泡 48 h,过滤,重复 2 次,于 100 ℃的真空中放置 36 h, 然后在手套箱中制备 DSC 样品。向经 DMC 溶剂浸提 处理的 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 粉末中加入 EC-DMC-EMC 混合溶剂 制备 DSC 样品。

将石墨粉于真空 150 ℃处理 24 h 在手套箱中制备 纯石墨粉 DSC 样品。制备的 DSC 样品质量一般为 5~8 mg。在套箱中称量误差约为±1 mg。

#### 1.3 XRD 与 SEM 分析

将首次循环后的 4.2 V 锂离子电池在手套箱中拆 开,重新组装成 LiC<sub>6</sub>-电解液电池和 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>-电解液 实验电池。对实验电池进行高温实验后,采用 XRD 方法分析正极和负极的成分。

解剖经 140,145 或 150 ℃高温实验前后的锂离子 电池,取出正极片,刮取正极粉,然后进行形貌测试。

## 2 分析与讨论

#### 2.1 电解液的热稳定性

图 1 所示为水质量分数对电解液热稳定性的影响,电解液体系为 1.0 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC(1:1)。电 解液样品 a 的水质量分数为 5.85×10<sup>-3</sup>,样品 b 的水 质量分数为 8×10<sup>-6</sup>。由图 1 可以看出,2 种电解液样 品的放热峰位于 230~285 ℃之间,其中水质量分数为 5.85×10<sup>-3</sup> 的电解液放热峰在 257 ℃处,反应起始温 度为 240 ℃;而水质量分数为 8×10<sup>-6</sup> 的电解液放热 峰在 272 ℃处,反应起始温度为 255 ℃。这说明电解 液的水质量分数愈大,电解液的热稳定性就愈低。



**图 1** 水对 1.0 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC(1:1)电解液热稳定性的影响

**Fig.1** Influence of  $H_2O$  on thermal stability of 1.0 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC(1:1, mass ratio) electrolyte

#### 2.2 电解液的热反应

纯 LiPF<sub>6</sub>与1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC 电解液的 DSC 曲线如图 2 所示。其中图 2(a)所示为 LiPF<sub>6</sub>在 100~350 ℃时的 DSC 曲线。可见, DSC 曲线在 195 ℃ 左右出现第 1 个较弱的吸热峰,该峰为 LiPF<sub>6</sub>的熔解峰,是可逆的;自 250 ℃左右开始出现第 2 个吸热峰,表明 LiPF<sub>6</sub>自 250 ℃开始热分解。可见,纯 LiPF<sub>6</sub>直到 250 ℃仍是热稳定的。



图 2 LiPF<sub>6</sub>和 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC 电解液的 DSC 曲线

**Fig.2** DSC curves of  $\text{LiPF}_6$  (a) and 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC (1:1:1, mass ratio) electrolytes (b)

图 2(b)所示为1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub>EC-DMC-EMC 电解 液在 0~300 ℃的 DSC 曲线。可以看出,DSC 曲线在 125~250 ℃的温度范围内有 3 个放热峰,其中第1 个 放热峰与第 2 个放热峰都非常弱,它们的反应热可忽 略不计,这 2 个峰可能与反应(1)~(3)相关。因为在电 解液中,尤其是当电解液中存在痕迹水时,LiPF<sub>6</sub>极易 转变成 LiF 和 HF。第 3 个放热峰较强,位于 215 ℃左 右 。 根 据 Edstrom 等 <sup>[14]</sup> 对 含 LiPF<sub>6</sub> 的 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOCOOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液的热分解产物的研究 结果,此时生成的产物有:(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHF, CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, CO<sub>2</sub>和(CH<sub>3</sub>)CHO(CHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。由此可推断 第 3 个放热峰可能是在 LiPF<sub>6</sub>存在下,EMC 与 DMC 溶剂分子发生了系列复杂的热分解反应,如式(4)~(12) 所示。

 $LiPF_6 \longrightarrow LiF \downarrow + PF_5 \tag{1}$ 

 $PF_5 + H_2 O \rightarrow PF_3 O + 2HF$ (2)

 $2C_2H_5OCOOCH_3 \longrightarrow C_2H_5OCOOC_2H_5 + CH_3OCOOCH_3$ 

(3)

 $CH_{3}OCOOCH_{3}+PF_{5}\rightarrow CH_{3}OCOOPF_{4}+CH_{3}F$ (4)

	051
$CH_3OCOOPF_4 \rightarrow PF_3O+CO_2+CH_4+HF$	(5)
CH <sub>3</sub> OCOOPF <sub>4</sub> +HF→PF <sub>4</sub> OH+CO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> F	(6)
$C_2H_5OCOOC_2H_5+PF_5 \rightarrow C_2H_5OCOOPF_4+HF+CH_2=$	CH <sub>2</sub>
	(7)
$C_2H_5OCOOC_2H_5 + PF_5 \rightarrow C_2H_5OCOOPF_4 + C_2H_5F$	(8)
$C_2H_5OCOOPF_4 \rightarrow PF_3O+CO_2+C_2H_4+HF$	(9)
$C_2H_5OCOOPF_4 \rightarrow PF_3O+CO_2+C_2H_5F$	(10)
$C_2H_5OCOOPF_4$ +HF→PF $_4OH$ +CO $_2$ +C $_2H_5F$	(11)
$C_2H_5OH+CH_2=CH_2 \rightarrow C_2H_5OC_2H_5$	(12)

将图 2(b)中的 DSC 曲线与图 1 中 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC(溶剂质量比为 1:1,水质量分数为 8×10<sup>-6</sup>) 电解液的 DSC 曲线对比可以看出,EMC 溶剂降低了 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC 电解液的热稳定性,说明有 机电解液的热稳定性不仅与电解液的质子溶剂杂质有 关,而且与有机混合溶剂的组成有关。

#### 2.3 电解液在 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 热反应中的行为

图 3 所示为 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 的 DSC 曲线,其中图 3(a) 所示是经 DMC 溶剂浸提并干燥的 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 试样的 DSC 曲线。Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 电极粉末用溶剂浸提并真空烘 干,除去电极中残留的电解质 LiPF<sub>6</sub>与有机溶剂分子, 消除它们对 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 热分解反应的影响。另外,试样 中仍存在制备电极时所加入的少量 PVDF 粘结剂与乙 炔黑导电剂,但 PVDF 与乙炔黑的热稳定性很高,到 350 ℃仍是热稳定的,且 PVDF 不可燃烧。由图 3(a) 可知,DSC 曲线在 165 ℃左右存在 1 个吸热峰,该峰 是 PVDF 的熔解峰;Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 自 200 ℃左右开始分解, 峰温为 279 ℃,反应原理为:

$$\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 \rightarrow 0.5\text{LiCoO}_2 + \frac{1}{6}\text{Co}_3\text{O}_4 + \frac{1}{6}\text{O}_2$$
 (13)

图 3(b)的试样是经溶剂浸提和干燥的 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>, 同时加入足量 EC-DMC-EMC 混合溶剂(以 C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>x</sub>表示),保证存在足够的溶剂可与 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 的分解产物 发生反应。因为没有锂盐时,纯有机溶剂的稳定性高, 很难分解。由图 3(b)可看出,加入 EC-DMC-EMC 混 合溶剂后,Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 的热分解反应与图 3(a)所示的纯 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 的热分解反应存在明显的差别。加入有机溶 剂后,Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 的 DSC 曲线上存在 2 个放热峰,并且 第 1 个放热峰是分裂的双峰,第 2 个放热峰对应温度 在 300 ℃以上。分裂的双峰可能是由于 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 分解 释放的氧气导致有机溶剂燃烧,释放大量的热和气体。 这种燃烧热导致分解产物 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>继续分解,如式(14)

631



**图 3** Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>, 含足量 EC-DMC-EMC 混合剂的 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 和含电解液 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC 的 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 的 DSC 曲线

**Fig.3** DSC curves of  $Li_{0.5}CoO_2$  (a),  $Li_{0.5}CoO_2$  with enough mixture solvents of EC-DMC-EMC (b) and  $Li_{0.5}CoO_2$  with 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC electrolyte (c)

和(15)所示。与第2个放热峰相关的反应则较复杂,可能是 CoO 继续分解,或者 CoO 和 LiCoO<sub>2</sub>分别与燃 烧产物 CO<sub>2</sub>反应生成 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和 Co 等。

 $2C_nH_mO_x + (2n - x + 0.5m)O_2 \rightarrow 2nCO_2 + mH_2O$ (14)

$$Co_3O_4 \rightarrow 3CoO + 0.5O_2 \tag{15}$$

图 3(c)的试样为新制备的、没有用溶剂浸提的 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>。样品中残留 EC、DMC 与 EMC 有机溶剂 及 LiPF<sub>6</sub>。由图 3(c)可知, DSC 曲线在 173 ℃附近有 1 个较小的放热峰,根据图 1 所示结果,可认为该放热 峰与残留的电解液热分解反应相关;从 210℃左右开 始出现第 2 个放热峰,是 1 个很弱的分裂峰,其原因 可能是样品中电解液的含量少,释放的燃烧热较小, 不足以使 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>完全分解生成 CoO,反应生成物可能 是 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、LiCoO<sub>2</sub>及少量 CoO 等混合物。

根据以上分析可知,LiCoO<sub>2</sub>型锂离子电池过充电 至爆炸时,1mol·L<sup>-1</sup>LiPF<sub>6</sub>EC-DMC-EMC 电解液及其 分解产物因 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>(0.5≤x<1)分解释放的氧气发生 燃烧,释放大量的热和气体。热稳定性实验结果表明, 电解液-Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>电池在 140 ℃是安全,在 145 ℃就 会发生爆炸。

图 4 所示为 LI<sub>05</sub>CoO<sub>2</sub> 与电解液高温反应后的 XRD 谱。可以看出, Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>电极与1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC 电解液在 145 ℃反应后, XRD 谱中存 在 LiCoO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和 CoO 的典型 X 射线衍射峰,表 明 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>发生了如式(13)和(15)的热分解反应。 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>电极与电解液在 140 ℃反应前后,其 XRD 谱中均出现典型的 LiCoO<sub>2</sub>的 XRD 衍射峰,经 140 ℃ 反应后, LiCoO, 所有的特征衍射峰均发生了明显的宽 化,但衍射峰位和峰强度基本没有改变。图5所示为 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>与电解液高温反应前后的 SEM 像。可以看 出,反应前的Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>正极材料颗粒表面光滑整洁, 结晶仍十分完整; 经140 ℃高温反应后, 材料颗粒表 面更加光滑,而且颗粒表面粘附了一层细小的物质。 由 XRD 和 SEM 结果可知, 正极材料和电解液间可能 发生了某些反应,但LiCoO2经140℃高温反应后,材 料结构没有发生变化,只是晶粒细化了。

结合 DSC 实验结果,可以认为电解液在 130~200 ℃范围内的热反应所释放的热量较小,分解 产 生 的 气 体少,而 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>在 190 ℃以上才开始分解。因此,



图 4 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>与电解液高温反应后的 XRD 谱

**Fig.4** XRD patterns of  $Li_{0.5}CoO_2$  electrode in presence of 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC electrolyte after reaction at 145 °C (a), before reaction at 140 °C(b) and after reaction at

#### 140 °C(c)

当温度高于 190 ℃时, Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 分解释放的 O<sub>2</sub> 可以 导致可燃性电解液燃烧,释放大量的燃烧热和气体, 电池内部温度迅速增大,导致 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 向生成金属 Co方向分解并释放更多氧气,从而引发一系列复杂反 应,最终导致电池发生爆炸。因此,电解液的燃烧反 应是导致锂离子电池安全性问题的主要因素之一。



图 5 高温下与电解液反应后  $Li_{0.5}CoO_2$  电极材料的 SEM 像 Fig.5 SEM photographs of  $Li_{0.5}CoO_2$  electrode in presence of 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC electrolyte before reaction at 140 ℃ (a) and after reaction at 140 ℃ (b)

### 2.4 电解液在 LiC<sub>6</sub> 电极热反应中的行为

图 6 所示为未充电纯石墨粉及 LiC<sub>6</sub>/石墨电极的 DSC 曲线。其中图 6(a)所示为未充电的纯石墨粉在空 气气氛下的 DSC 结果,石墨粉的 DSC 曲线在 341 ℃ 有 1 个放热峰,反应起始温度为 256 ℃,说明石墨在 256 ℃前都是热稳定的。若在惰性气氛下,石墨在 400 ℃仍没有任何反应发生。图 6(b)所示是 LiC<sub>6</sub>/石墨 电极在氩气氛中的 DSC 曲线。可以看出,在 100~300 ℃范围内存在 2 个放热峰:第 1 个放热峰表 征的是电极表面固体电解质膜(SEI 膜)碎裂的热分解 反应,因锂离子电池中 SEI 膜是一种离子导体薄膜(电

子绝缘),是在锂离子电池首次充电过程中由电解液反 应生成的不溶物附着于电极表面形成的; 第2个放热 峰 表 征 的 是 LiC<sub>6</sub>与粘结剂及电极中残留的电解液之间的热反应, 反应剧烈程度受粘结剂和电解液的性质及质量的影响 [17-18]。考虑到锂离子电池是贫液体系,电极制备工艺 总是采用尽可能少的粘结剂以提高电池的比能量,因 此,第2个峰的反应热比 SEI 膜热分解反应热小得多。 因为实验中没有氧气,故不能发生与电解液相关系列 燃烧反应。此外, 锂离子电池 SEI 膜在循环过程中逐 渐增厚, 电池循环次数愈多, 电池负极热分解释放的 热也愈多。



**图 6** 纯石墨和含电解液 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC 的 LiC<sub>6</sub>/石墨电极的 DSC 曲线

**Fig.6** DSC curves of pure graphite (a) and  $\text{LiC}_6$ /graphite electrode (b) in presence of 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC electrolyte

热稳定性实验结果表明,电解液-LiC<sub>6</sub>电池在 160 ℃时是安全的,在165 ℃时则发生爆炸。图7所 示为LiC<sub>6</sub>电极与1 mol·L<sup>-1</sup>LiPF<sub>6</sub>EC-DMC-EMC 电解 液在160 ℃反应前后的 XRD 谱。可以看出,在160 ℃ 高温反应前后,碳材料所有特征衍射峰的峰位、峰强 度以及半峰宽都没有明显改变,说明碳材料的晶形结 构在 160 ℃高温下几乎没有变化。XRD 分析结果表 明,碳负极热分解反应主要发生在碳的表面,因而碳 材料的晶形结构并没有发生变化;反应受锂离子在碳 材料层状结构中的扩散速率控制,这与 Hossain 等<sup>[19]</sup> 对中间



图 7 LiC<sub>6</sub>电极与电解液于 160 ℃反应前后的 XRD 谱 Fig.7 XRD patterns of LiC<sub>6</sub> electrode in presence of 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC electrolyte before reaction at 160 °C (a) and after reaction at 160 °C (b)

相碳微球的研究结果一致。因此,电解液与 LiC<sub>6</sub> 电极 的反应主要是碳电极表面 SEI 膜的碎裂反应,电解液 与粘结剂的反应以及与嵌入碳材料中的锂之间的反 应。

### 3 结论

1) H<sub>2</sub>O 和 EMC 降低了 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC (溶剂为 EC、DML,质量比为 1:1)电解液的热稳定性。

2) 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC (溶剂为 EC、 DML、EML,质量比为 1:1:1)电解液的可能热分解反 应机理为: EMC 分解生成 DEC 与 DMC, DEC 和 DMC 与 LiPF<sub>6</sub> 的分解产物 PF<sub>5</sub> 发生了复杂的化学反 应。

3) 在 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC-DMC-EMC (溶剂为 EC、 DML、EML,质量比为 1:1:1)电解液中,Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>的分解反应为:  $6Li_{0.5}CoO_2 \rightarrow 3LiCoO_2+Co_3O_4 \rightarrow 3LiCoO_2+3CoO,电解液发生燃烧反应。$ 

4) 高温下电解液与 LiC<sub>6</sub> 电极的热反应是 SEI 膜 的碎裂反应以及 LiC<sub>6</sub> 与粘结剂和电解液之间的反应, 反应主要发生在石墨的表面,石墨的晶形结构在 160 ℃热反应前后没有变化。

#### REFERENCES

- Biensan P, Simon B, Peres J P, Guibert A D, Broussely M, Bodet J M, Perton F. On safety of lithium-ion cells[J]. J Power Sources, 1999, 81/82: 906–912.
- [2] Nazri G A, Conell R A, Julien C. Preparation and physical properties of lithium phosphide-lithium chloride, a solid electrolyte for solid sate lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 1996, 86/88: 99–105.
- [3] 李义兵, 陈白珍,胡拥军,李致高,陈 亚,金基明. Li-Mn-Al-O 锂离子正极材料的合成及其性能[J].中南大学学报:自然科学版,2006,37(5):913-918.
  LI Yi-bing, CHEN Bai-zhen, HU Yong-jun, LI Zhi-gao, CHEN Ya, JIN Ji-ming. preparation and property of Li-Mn-Al-O cathode material for lithium batteries[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2006, 37(5): 913-918
  [4] Tobishima S I, Takei K, Sakurai Y, Yamaki J I. Lithium ion cell
- [4] TODISHIMA S I, TAKEI K, Sakurai Y, Yamaki J I. Lithium ion cell safety[J]. J Power Sources, 2000, 90: 188–195.
- [5] 胡传跃,李新海,王志兴,郭华军. 锂离子电池电解液过充添加剂的行为 [J]. 中国有色金属学报,2004,14(12):2125-2130.

HU Chuan-yue, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Behavior of overcharging additions for electrolyte used in Li-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(12): 2125–2130.

- [6] Yoshiyasu S, Kiyonami T, Akira N. Thermal behaviors of lithium-ion cells during overcharge [J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 693–696.
- [7] Carlos J, Reis R. Thermodynamic analysis of the symmetry factor and the transfer coefficient in electrode kinetics [J]. J Electrocheml Soc, 1997, 144(7): 2404–2409.
- [8] Takano K, Saito Y. Entropy changes in lithium ion cells on charge and discharge [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(1): 251–258.
- [9] Selman S R, Hallaj S A, Uchida I, Hirano Y. Cooperative research on safety fundamentals of lithium batteries [J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 726–732.
- [10] Atsuhiro F, Yoshinori K, Katsunori Y, Toshiyuki N, Ikuo Y. Thermal simulation of large-scale lithium secondary batteries using a graphite-coke hybrid carbon negative electrode and LiNi<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> positive electrode[J]. J Power Sources, 2002, 104: 248–252.
- [11] Gerardine G B, White T E, Zhang Z M. Thermal stability of LiPF<sub>6</sub>-EC: EMC electrolyte for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 570–575.
- [12] Kawamura T, Kimura A, Egashira M, Okada S, Yamaki J I. Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells[J]. J Power Sources, 2002, 104: 260–264.
- [13] Yamaki J I, Takatsuji H, Kawamura T, Egashira M. Thermal

stability of graphite anode with electrolyte in lithium-ion cells[J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 241–245.

- [14] Edstrom K, Andersson A M, Bishop A, Fransson L, Lindgren J, Hussenius A. Carbon electrode morphology and thermal stability of the passivation layer[J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 87–91.
- [15] 赵铭姝,汪 飞,宋晓平. 锂离子电池正极材料锰钴酸锂表 征与分解动力学[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1396-1402.
  ZHAO Ming-shu, WANG Fei, SONG Xiao-ping. Synthesizing kinetics and characteristics of LiMnCoO<sub>4</sub> using as lithium-ion battery cathode material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(9): 1396-1402.
- [16] 尹笃林,范长冷,徐仲榆. 尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和 LiCoO<sub>2</sub>与电解 液的相容性[J]. 中国有色金属学报,2006,16(10):1799-1805.
   YIN Du-lin, FAN Chang-ling, XU Zhong-yu. Compatibilities of electrolytes with spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiCoO<sub>2</sub>[J]. The Chinese

Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(10): 1799-1805.

- [17] Gerardine G B, Talph E W, Zhang Z M. Thermal stability of LiPF6-EC: EMC electrolyte for lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2001, 97/98: 570–575.
- [18] 胡传跃,李新海,王志兴,罗文斌. 材料对锂离子电池热稳 定性的影响[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2005, 36(4): 587-593.
  HU Chuan-yue, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, LUO Wen-bin. Influence of materials on thermal stability of lithium-ion batteries[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2005, 36(4): 587-593.
- [19] Hossain S, Kim Y K, Saleh Y, Loutfy R. Comparative studies of MCMB and C-C composite as anodes for lithium-ion battery systems [J]. J Power Sources, 2003, 114: 264–276.

(编辑 陈灿华)