

Research on Rate Performance and Gas Production of Lithium Titanate-Based Lithium Ion Battery Using Different Electrolytes

Shengzhao Xu, Yushuang Gao, Quanbin Duan, Cheng Zhao

Tianjin Lishen Battery Joint-Stock Co., LTD. & Lishen Power Battery System Co., LTD., Tianjin
Email: xsz83@163.com

Received: Nov. 5th, 2018; accepted: Nov. 19th, 2018; published: Nov. 26th, 2018

Abstract

Spinel-type lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) anode material has good cycle and rate performance, but the problem of severe flatulence limits its wide application. In this paper, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is used as the negative electrode, lithium manganite (LiMn_2O_4) is used as the positive electrode, four kinds of electrolytes, E0 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}/\text{EMC}/\text{PA}/(\text{VC}))$), E1 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}/\text{DEC}/\text{PA}/(\text{VC}))$), E2 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}/\text{DEC}/\text{PA})$) and E3 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{FEC}/\text{DEC}/\text{PA}/(\text{VC}))$), are matched, and assembled into 18650 lithium-ion batteries of A, B, C and D. After the formation and post-treatment, the batteries were carried out the rate test and stored at 85°C for 5 h. And the gas generated during the test is conducted qualitative and quantitative analysis.

Keywords

Lithium Titanate, Lithium Ion Battery, Electrolyte, Rate Performance, Gas Composition

使用不同电解液的钛酸锂基锂离子电池的倍率性能及产气情况研究

徐圣钊, 高玉双, 段泉滨, 赵程

天津力神电池股份有限公司&力神动力电池系统有限公司, 天津
Email: xsz83@163.com

收稿日期: 2018年11月5日; 录用日期: 2018年11月19日; 发布日期: 2018年11月26日

摘要

尖晶石型钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)负极材料具有良好的循环和倍率性能,但胀气问题限制了其广泛应用。本文以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为负极,以锰酸锂(LiMn_2O_4)为正极,匹配E0 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}/\text{EMC}/\text{PA}/(\text{VC}))$)、E1 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}/\text{DEC}/\text{PA}/(\text{VC}))$)、E2 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}/\text{DEC}/\text{PA})$)和E3 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{FEC}/\text{DEC}/\text{PA}/(\text{VC}))$)四种电解液,组装成A、B、C和D四类18650型锂离子电池,经过化成及后处理后,进行倍率性能测试和5 h 85 °C存储,并对测试过程产生的气体进行定性定量的测定分析。

关键词

钛酸锂, 锂离子电池, 电解液, 倍率性能, 气体成分

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当前社会的经济飞速发展,但随之而来的能源危机和环境污染已成为21世纪面临的两大难题,所以研究和开发低碳、环保的可再生能源已成为建立美丽中国所必须实施的重要举措。锂离子电池作为一种备受关注的新型化学储能系统,既是新能源战略中光伏发电与风力发电的重要储能手段,又可以作为便携式电子设备、电动汽车的动力提供源,与人们的生产生活形成密切的联系。

人民日益增长的美好生活需求和环境能源问题对各种便携式电子设备(手机、数码相机等)以及电动汽车、混合动力汽车等提出了更高的要求,也就是对其动力源—锂离子电池提出了更高的要求。而当前绝大多数商品化的锂离子电池使用负极材料为碳,过度充电时会造成锂枝晶的析出而引发安全问题,且大倍率充放电能力差。所以,寻找具有优异的安全性能和倍率性能、能够代替碳材料的理想负极材料对于满足锂离子动力电池的快速发展至关重要。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (简称LTO)作为插层型的负极材料,具有170 mAh/g的理论容量,具有优异的安全性能和“零应变”特性,且嵌锂电位较高(1.55 V vs Li/Li^+),在有机电解液中稳定,不易形成高阻抗SEI膜[1],因此循环性能较好,内阻较低,被认为是最能替代碳材料的负极材料之一。然而,LTO电池在循环使用中会发生持续产气,导致电池鼓胀,高温循环时产气尤其严重,影响正负极的接触,增加电池阻抗,影响电池性能的发挥。这也是限制负极材料LTO广泛应用到电池中的主要障碍之一[2]。本文以锰酸锂为正极,钛酸锂为负极,制作成18650型锂离子电池,对其进行倍率性能测试和5 h 85 °C存储,采用气相色谱质谱联用仪分析了电池产生的气体成分,对比了充电过程、放电过程以及高温存储过程的产气情况。

2. 实验方法

2.1. 电极制备与锂离子电池组装

正极以商业微米级锰酸锂(LiMn_2O_4 , 简称LMO)作为活性材料,将LMO、导电剂导电碳黑(SP)、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比94:2:4进行混合,以1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂,制成均一的浆料,以铝箔作为集流体,涂敷成合适尺寸的极片,再根据LMO的压实密度,将烘干后的极片碾压到

对应厚度。

负极以商业微米级钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 简称 LTO)作为活性材料, 将 LTO、导电剂 SP、粘结剂 PVDF 按照质量比 92:4:4 进行混合, 以 NMP 作为溶剂, 制成均一的浆料, 以铝箔作为集流体, 涂敷成合适尺寸的极片, 再根据 LTO 的压实密度, 将烘干后的极片碾压到对应厚度。

取上述正负极片焊接极耳后, 与 Celgard2320 隔膜通过半自动卷绕机卷绕成 18,650 型极组, 经过入壳、负极耳与外壳焊接、收口滚槽、注液、电池盖焊接及封口等工序, 制成 18,650 型锂离子电池, 之后进行 12 h 静置、化成和后处理。其中所注电解液分别为 E_0 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}/\text{EMC}/\text{PA}/(\text{VC}))$)、 E_1 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}/\text{DEC}/\text{PA}/(\text{VC}))$)、 E_2 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}/\text{DEC}/\text{PA})$)和 E_3 (1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{FEC}/\text{DEC}/\text{PA}/(\text{VC}))$), 注液量相同, 对应的电池编号为 A、B、C 和 D。电解液由天津金牛电源材料有限责任公司协助提供, 其中添加剂 VC 的选择是希望在 1.5~1.8 V 电压区间在负极发生还原反应, 其它主要电解液母液成分分配比均为 1:1:1。

2.2. 电性能测试

18,650 型电池的电性能测试均在 Arbin 电池性能检测仪上进行。主要测试了电池的倍率放电特性和倍率充电特性。电池采用恒流 - 恒压的充电方式进行测试。电压范围是 1.5~3.0 V。

2.3. 气体成分测试

采用岛津气相色谱·质谱联用仪 GCMS-QP2010 Plus 分析 LMO/LTO 锂离子电池在充放电过程中产生的气体成分。

3. 结果与讨论

装配完成的 18,650 型电池静置 12 h, 使电解液充分浸润, 将电池放到 Arbin 上进行化成处理, 0.2C 充电至 3.0 V, 恒压至截止 0.02C 结束。完成上述化成制式, 静置 48 h 后, 以 0.2C 的电流密度放电至 1.5 V, 1C 充电至 3.0 V, 恒压至截止 0.02C 结束; 再以 1C 放电至 1.5 V, 1C 充电至 3.0 V, 恒压至截止 0.02C 结束。

将完成上述处理四类电池进行倍率充电测试, 分别以 1C、5C、10C 和 15C 充电至 3.0 V, 恒压至 0.02C 结束, A、B、C 和 D 四类电池的充电曲线如图 1 所示。从图中可以看出, 使用不同电解液的电池的电压平台在 1C 和 5C 表现出微小差异, 随着充电倍率的增加, 差距明显变大。以 1C 放电容量为基准, 计算出各倍率的恒流充电容量保持率如图 1 右下角所示, 从表中数据可以看出, A 类电池的各倍率的充电恒流比均大于其他类电池, 且倍率 15C 的充电恒流比为 84.5%, 表现出较优的倍率充电性能。

对完成化成及后处理四类电池进行倍率放电测试, 分别以 0.5C、1C、5C、10C、15C、20C、25C 和 30C 放电至 1.2 V, A、B、C 和 D 四类电池的倍率放电曲线如图 2 所示。从图中可以看出, 四类电池在不同倍率下的电压平台相差不大。以 0.5C 放电容量为基准, 计算出各倍率的放电容量保持率如图 2 右下角所示, 从表中数据可以看出, D 类电池在大于 20C 的倍率放电过程发生 CID 翻转, 说明 D 类电池在放电的过程产气较多, 四类电池在 30C 的放电性能均较差, 而 A 类电池在 $\leq 25\text{C}$ 倍率放电过程中表现出较好的放电性能, 25C 倍率的放电容量保持率为 88%。

将四类电池进行 1C 充电至 3.0 V, 恒压至 0.05C 截止, 然后以 1C 放电至 1.5 V, 取该容量为 85°C 存储前的放电容量 D_0 ; 静置 24 h 后, 测其电压 OCV_0 和内阻 IR_0 ; 经过 85°C 静置 5 h 后取出, 自然冷却至 25°C; 静置 24 h 后, 测其电压 OCV_1 和内阻 IR_1 ; 以 1C 放电至 1.5 V, 获得残余放电容量 D_1 ; 1C 充电至 3.0 V, 恒压至 0.05C 截止, 然后以 1C 放电至 1.5 V, 获得恢复放电容量 D_2 。相应的数据对比列于表 1。D 类电池由于产气较多, 造成 CID 翻转; 其余三种电池相比, A 类电池的容量保持率和容量恢复率较高。

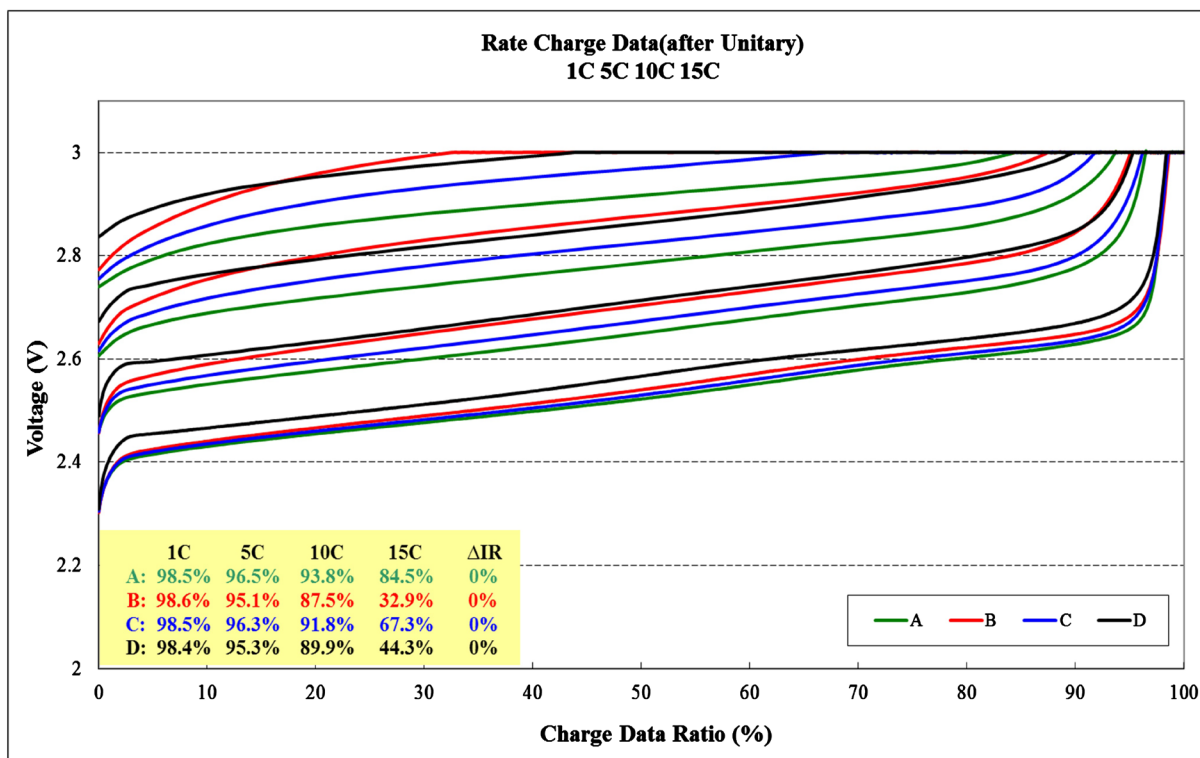


Figure 1. The rate charge performance of A, B, C and D batteries

图 1. A、B、C 和 D 四类电池的倍率充电曲线

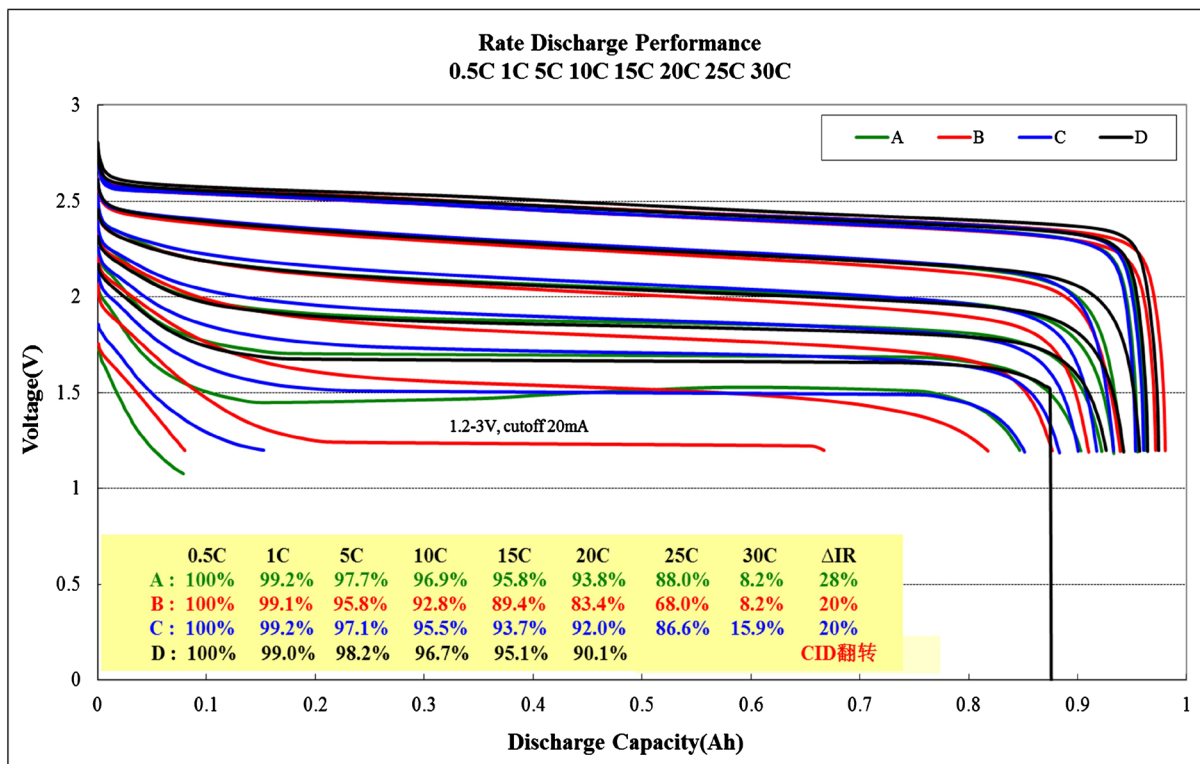


Figure 2. The rate discharge performance of A, B, C and D batteries

图 2. A、B、C 和 D 四类电池的倍率放电曲线

Table 1. The comparison of discharge capacity, internal resistance(IR) and open circuit voltage (OCV) of A, B, C and D batteries before and after storage at 85°C

表 1. A、B、C 和 D 四类电池 85°C 存储前后的放电容量、内阻和开路电压对比

电池 编号	放电容量					IR			OCV		
	D ₀ (mAh)	D ₁ (mAh)	D ₂ (mAh)	容量保持(%)	容量恢复(%)	IR ₀ (Ω)	IR ₁ (Ω)	ΔIR (%)	OCV ₀ (V)	OCV ₁ (V)	ΔV (%)
A5	901	864	934	95.893	103.66	19.1	22.7	18.848	2.610	2.582	-1.073
B5	909	865	936	95.160	102.97	20.8	23.3	12.019	2.605	2.580	-0.960
C6	886	834	904	94.131	102.03	18.3	20.4	11.475	2.602	2.574	-1.076
D5	941	CID 翻转	CID 翻转			24.7	CID 翻转		2.635	CID 翻转	

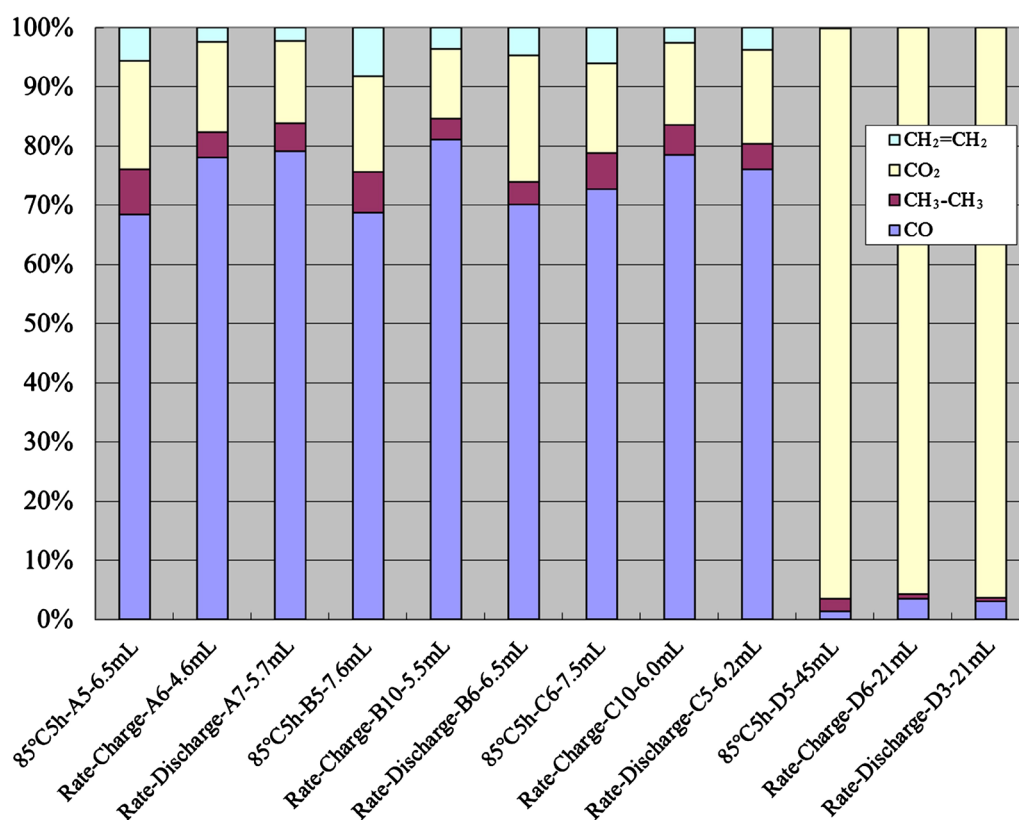


Figure 3. Gas analysis of A, B, C and D batteries

图 3. A、B、C 和 D 四类电池气体成分分析

收集 A、B、C 和 D 四类在倍率充电、倍率放电和 5 h 85°C 存储的过程中产生的气体，使用气相色谱质谱联用仪对器气体成分进行定性定量测定，所得结果如图 3 所示。从测试结果中可以看出，A 类电池在倍率充电、倍率放电和 5 h 85°C 存储的过程中产生的气体体积均小于其他三类电池，D 类电池的产气量最大，与前文倍率放电测试和 85°C 存过程发生 CID 翻转的结果相一致。且 A、B、C 三类电池在不同的测试过程中，产生的气体均含有 CO₂、CO、C₂H₆ 和 C₂H₄，而 D 类电池在测试过程中只产生 CO₂、CO、C₂H₆，这与电解液溶剂成分不同有关。天津力神电池股份有限公司的 Xiong 等[3]在第十五届国际电化学会议论文摘要中指出 Lewis 酸对 CO、CO₂、烷烃、烯烃气体的产生具有催化作用。且徐淑银等[4]提到

LiPF₆ 在电解液中存在如下平衡:



PF₅ 是一种很强的 Lewis 酸, 容易引起碳酸酯类的分解, 而且 PF₅ 的量随温度的升高而增加。PF₅ 有助于电解液分解, 产生 CO₂、CO 及 C_xH_y 气体。

4. 结论

对化成后的使用不同电解液的钛酸锂基锂离子电池进行倍率充电、倍率放电以及 5 h 85℃ 存储, 发现 A 类电池的各倍率的充电恒流比均大于其他类电池, 且倍率 15C 的充电恒流比为 84.5%, 表现出较优的倍率充电性能; D 类电池在大于 20C 的倍率放电过程发生电池盖结构中的 CID 安全装置翻转, 说明 D 类电池在放电的过程产气较多, 四类电池在 30C 的放电性能均较差, 而 A 类电池在 ≤25C 倍率放电过程中表现出较好的放电性能, 25C 倍率的放电容量保持率为 88%; D 类电池由于产气较多, 造成 CID 翻转, 其余三种电池相比, A 类电池的容量保持率和容量恢复率较高。并且通过气体成分定性定量分析, 发现 A 类电池在倍率充电、倍率放电和 5 h 85℃ 存储的过程中产生的气体体积均小于其他三类电池, D 类电池的产气量最大。上述实验结论为我们后续研究如何从电解液方面着手探索抑制钛酸锂电池产气的方法提供了方向。

实验过程需要严格控制制造过程中水分。羧酸酯、环状酯以及添加剂 VC 的加入比例, 对于电池存储产气会有不同的贡献度, 如果选择合理的化成制式, 使得电解液添加剂在负极表面强制生成 SEI 膜, 以期减小电解液与 Ti-O 键的直接接触, 进而有希望抑制电解液在使用过程因为分解导致的产气。

参考文献

- [1] Chen, C., Huang, Y., An, C., *et al.* (2015) Copper-Doped Dual Phase Li₄Ti₅O₁₂-TiO₂ Nanosheets as High-Rate and Long Cycle Life Anodes for High-Power Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem*, **8**, 114-122. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402886>
- [2] He, Y.B., Ning, F., Li, B.H., *et al.* (2012) Carbon Coating to Suppress the Reduction Decomposition of Electrolyte on the Li₄Ti₅O₁₂ Electrode. *Journal of Power Sources*, **202**, 253-261. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.037>
- [3] Xiong, Y.L., Xu, S.Z., Jing, L., *et al.* (2010) The Study of Gas Swelling in the LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ Cell. *The 15th International Meeting on Lithium Batteries-IMLB*, Montreal, 27 June-2 July 2010, Abstract 767.
- [4] 徐淑银, 刘海燕, 高飞, 杨凯, 王绥军, 胡勇胜. 钛酸锂储能电池胀气机理研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(5): 657-664.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: hjctet@hanspub.org