

锂离子电池电解液在实际使用中的降解机理

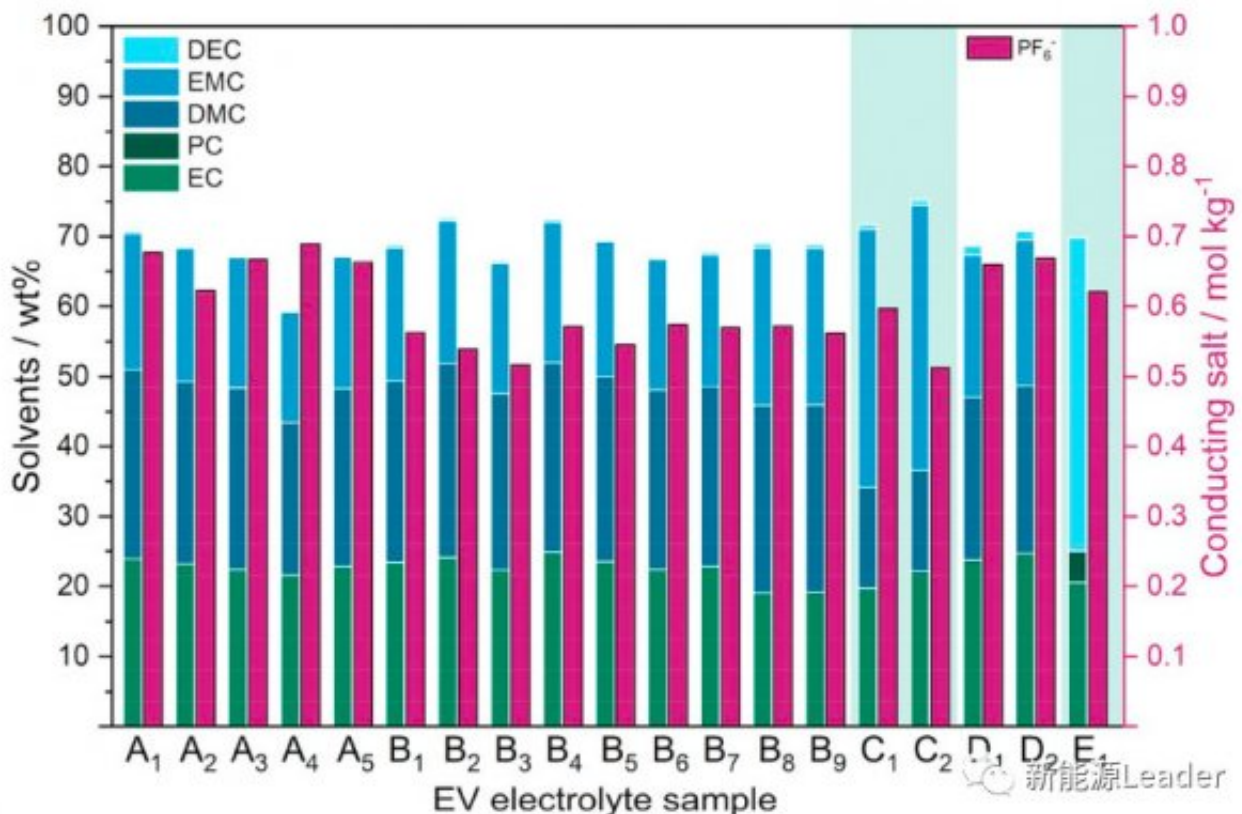
锂离子电池主要由正极、负极和电解液等部分构成，其中充放电反应主要发生在固液两相界面上。如果没有副反应的发生，锂离子电池在理论上可以实现无限次循环，但是由于目前常规碳酸酯类电解液在正负极表面并不稳定，因此在使用过程中电解液会在正负极表面发生分解反应，导致电池容量的持续降解。

针对电解液在正负极表面的分解反应研究比较多，但是多数试验都是在实验室条件下进行的，电池以某个固定的循环制度进行反复的充放电引起电池的降解，进而分析电池的降解机理。但是在实际使用中，锂离子电池的工作状态要复杂的多，例如短时间的急加速，快速充电，长时间的搁置等是引起电解液分解的重要原因。

为了分析锂离子电池在实际使用中的电解液分解机理，德国明斯特大学的Jonas Henschel（第一作者）和Sascha Nowak（通讯作者）对经过实际使用后的来自五家供应商的锂离子电池进行了详细的分析。

用于研究的5Ah方形锂离子电池是从电动汽车模块上拆解而来，其正极为NCM，负极为石墨，电池在手套箱中进行拆解，然后用铝制小瓶收集电解液，然后立刻进行冷冻保存，并采用不同的方法进行分析。

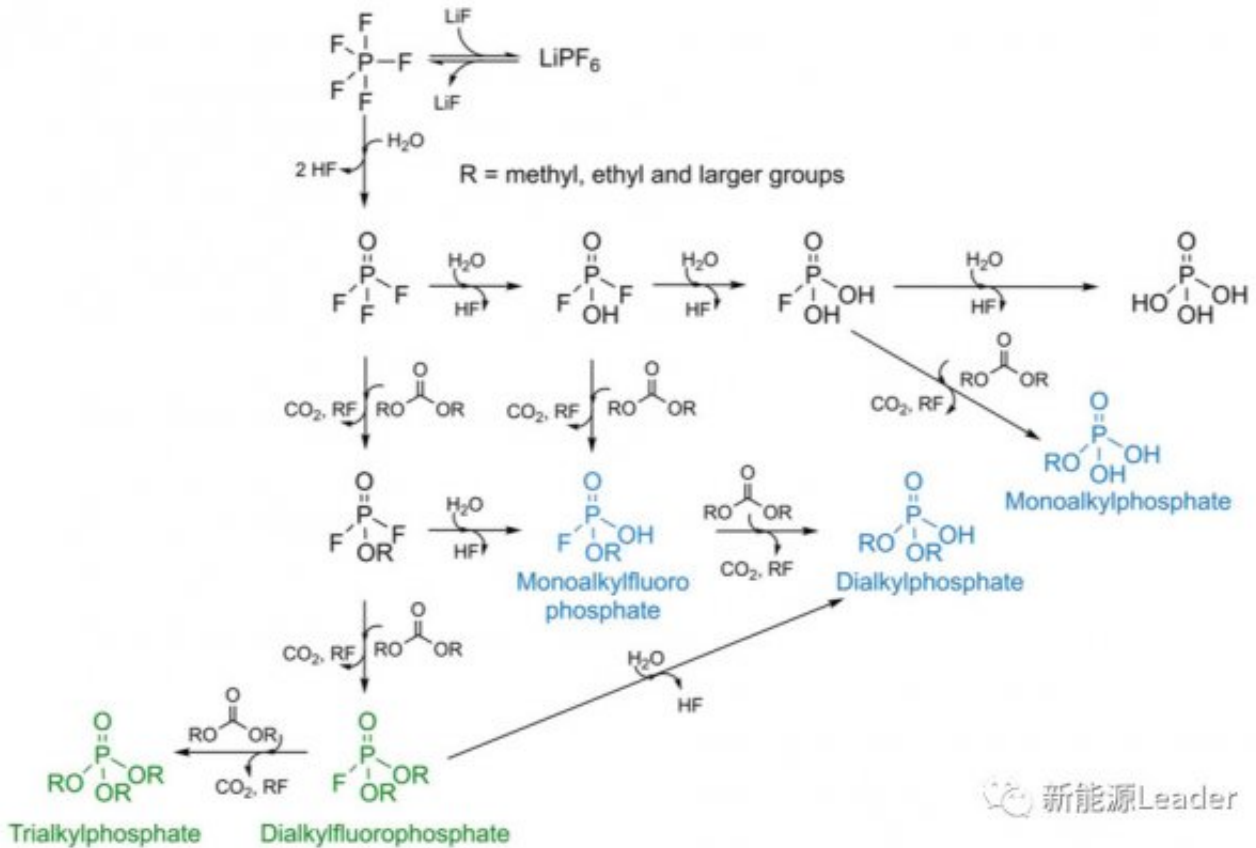
试验中的电池主要来自5个供应商，由于所有的电池都来自于实际使用后的电动汽车，因此电解液的配方只能通过定性或定量的分析获得，为了分析锂离子电池电解液的配方，作者采用气相色谱-质谱联用仪对来自5个厂商的19款电解液样品进行了分析，分析结果如下图所示。从图中能够看到，EC溶剂作为一种能够促进稳定SEI膜形成的溶剂，所有的电解液中都出现了EC的身影，含量在19-25%之间，而另两种线性溶剂EMC、DMC也几乎存在所有的电解液类型之中，含量分别为 $20 \pm 2\%$ 和 $25 \pm 2\%$ 。从这里我们可以注意到几乎所有的电解液都是基于EC、DMC和EMC的三元体系，而PC溶剂则应用比较少，仅在E1样品中能够观察到少量的存在。



从上面的电解液溶剂成分分析可以看到多数电解液中都含有DMC、EMC等溶剂成分，这两种溶剂在使用中会发生酯交换反应，生成类似结构的DEC，这也是我们在多数的电解液中都发现存在少量DEC的原因（0.3-1.3%），但是如果在电解液中添加剂负极成膜添加剂，能够有效的抑制这种酯交换反应，这也表明这些电解液中都至少含有一种电解液成膜添加剂，从而有效的降低了电解液中DEC的含量。

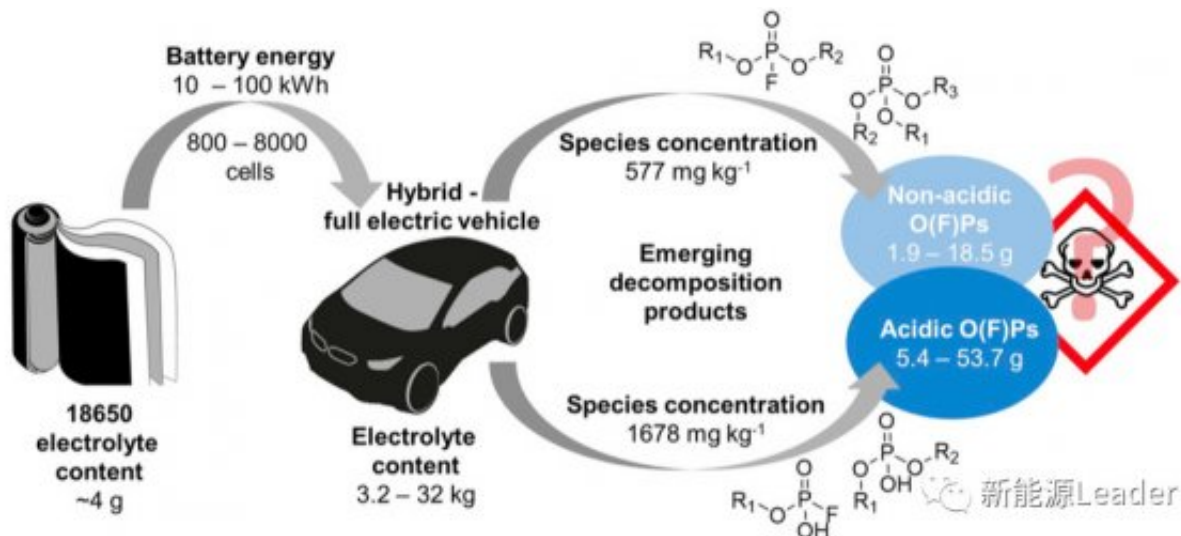
在锂离子电池中除了溶剂会发生分解反应外，电解液中的LiPF₆也会发生分解反应，通常我们认为锂盐的分解主要

是由于电解液中存在的微量水分，下图展示了LiPF₆可能的分解反应。通常而言，商业锂离子电池电解液中的水分含量小于20mg/L，但是在这些从电动汽车上拆解下来的电池水分含量远远高于这一数值（995，643，113和290 mg L⁻¹）。LiPF₆在水分作用下分解产生的产物POF₃，由于反应活性比较高，因此我们只在部分的电解液中检测到了POF₃的存在，但是我们在所有的电解液中都检测到了POF₃的进一步分解产物DFP。虽然DFP是LiPF₆的一种分解产物，但是实际上DFP能够帮助形成更加稳定的SEI膜，从而提升电池的循环性能。在LiPF₆分解的过程中还形成了少量的HF，HF最终在负极形成LiF，成为SEI膜的一部分。



新能源Leader

LiPF₆在分解的过程中除了会产生上述的分解产物外，还会与电解液中的溶剂发生反应，产生氟磷酸二甲酯（DMFP）、氟磷酸二乙酯（DEFP）等具有类似有机磷毒药的毒性的分解产物，而有机磷类毒药可以通过皮肤进入人体，这意味着在动力电池拆解和再利用的过程中需要格外注意相关人员的防护，避免与电解液的过多的接触。



Jonas Henschel首次对实际使用后的锂离子电池中的电解液分解反应进行了研究，研究表明LiPF₆在电解液中除了

分解成为常规的 POF_3 和 HF 等化合物外，还会和电解液中的溶剂发生反应，生成类似有机磷毒药的化合物，这些有毒化合物能够通过皮肤进入到人体，危害人体健康，因此在锂离子电池拆解和回收利用的过程中需要做好人员防护，避免过多的接触电解液。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/148794.html>