

锂离子电池耐过充添加剂的研究

朱亚薇^{1,2}, 董全峰^{1,2}, 郑明森^{1,2}, 金明钢^{1,2}, 詹亚丁^{1,2}, 林祖赓^{1,2}

(1. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学宝龙电池研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 环己基苯和二甲苯作为耐过充添加剂加入锂离子电池电解液中。环己基苯和二甲苯分别在 4.70 V、4.66 V (vs. Li/Li⁺) 处发生电聚合反应。聚合物几乎全部覆盖在隔膜表面, 阻断了反应, 改善了电池的安全性。添加 5% 添加剂的电池, 均可耐 3 C、10 V 过充电, 且对电池正常充放电时的电化学性能影响很小。

关键词: 过充; 电聚合; 二甲苯; 环己基苯

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2006)03-0168-02

Study on overcharging additives of Li-ion battery

ZHU Ya-wei¹, DONG Quan-feng^{1,2}, ZHENG Ming-sen^{1,2},
JIN Ming-gang^{1,2}, ZHAN Ya-ding^{1,2}, LIN Zu-geng^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China;

2. PowerLong Battery Institute, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: Cyclohexyl benzene (CB) and xylene as overcharging additives were added into Li-ion battery electrolyte. CB and xylene could be electrochemically polymerized at 4.70 V and 4.66 V (vs. Li/Li⁺), respectively. The polymer mainly deposited on the separator, restrained the reaction and improved the safety performance of the battery. The batteries with the additives could resist overcharge of 3 C, 10 V when the content of additive was 5%. There was only a slight influence on the electrochemical performance of the batteries with normal charge-discharge.

Key words: overcharge; electric polymerization; xylene; cyclohexyl benzene (CB)

安全性能已成为锂离子电池发展的关键问题, 过充电是使用过程中较易发生的问题^[1]。人们在电解液中加入添加剂, 利用其氧化还原电位^[2]或电聚合电位^[3]来控制电池的过充电。早期的过充电保护剂有二茂铁及其衍生物 (3.0 ~ 3.5 V)、亚铁离子的 2,2-吡啶和 1,10-邻菲咯啉的配合物 (3.8 ~ 3.9 V)^[2], 但由于氧化电势低, 难以满足 4 V 级电池的要求。

本文作者选用二甲苯和环己基苯作为电解液的添加剂, 对其过充电安全保护作用和对电池性能的影响进行了研究。

1 实验

模拟电池制备: 正极片中 m (钴酸锂) m (乙炔黑) m (聚丙烯腈) = 85 : 7 : 8, 金属锂作负极, Celgard 2500 聚丙烯微孔

隔膜, 1 mol/L LiPF₆/EC + DMC + DEC (体积比 1 : 1 : 1, 下同) 电解液和 5% (质量比, 下同) 的添加剂, 在充满氩气的手套箱中进行。

循环伏安测试采用三电极体系, 工作电极是直径为 25 μm 的铂微电极, 对电极和参比电极均为锂片, 电解液为 1 mol/L LiPF₆/EC + DMC + DEC 和 5% 的添加剂。模拟电池在 273 恒电位仪 (美国产) 上进行循环伏安实验, 在恒流充放电测试系统 BTS-55 5 V/5 mA (深圳产) 上, 将电池 0.2 C 循环 2 次后以 0.5 C 过充, 用 LEO-1530 扫描电镜 (德国产) 进行 SEM 研究。

3 C、10 V 过充电实验所用锂离子电池芯容量为 600 mAh (厦门产)。测试时, 在电解液中加入添加剂。先将电池在 Arbin BT2000 测试仪 (美国产) 上以 0.2 C (120 mA) 在 4.2 ~ 3.0 V 化

作者简介:

朱亚薇 (1981 -), 女, 河北人, 厦门大学化学化工学院硕士生, 研究方向: 化学电源;

董全峰 (1964 -), 男, 河南人, 厦门大学化学化工学院教授, 研究方向: 化学电源, 本文联系人;

郑明森 (1975 -), 男, 福建人, 厦门大学化学化工学院博士生, 研究方向: 化学电源;

金明钢 (1968 -), 男, 四川人, 厦门大学宝龙电池研究所高级工程师, 研究方向: 材料学;

詹亚丁 (1952 -), 女, 福建人, 厦门大学化学化工学院实验师, 研究方向: 化学电源;

林祖赓 (1934 -), 男, 福建人, 厦门大学化学化工学院教授, 研究方向: 电化学。

基金项目: 973 项目 (2002CB211800), 国家自然科学基金 (20373058), 厦门市科技计划项目 (3502Z20055018)

成2次,待性能稳定,再以3 C(1.8 A)恒流过充电至10 V。

在600 mAh 锂离子电池芯中注入加有不同含量添加剂的电解液,先将电池以0.2 C(120 mA)充放电3次,使性能稳定,再以1 C(600 mA)在4.2~3.0 V充放电,测试循环性能。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

图1为添加剂为5%时,铂微电极的首次循环伏安曲线,扫描速度为20 mV/s。

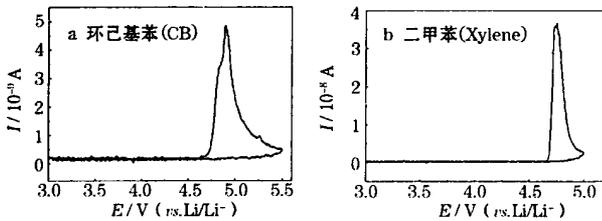


图1 添加剂为5%时铂微电极的首次循环伏安曲线

Fig. 1 Initial CVs of Pt microelectrode with 5% additives

由图1可知,二甲苯在4.66 V(vs. Li/Li⁺,下同)开始发生聚合反应,峰电位为4.73 V;环己基苯在4.70 V开始发生聚合反应,峰电位为4.90 V。两种添加剂的氧化电位均在4.30 V以上,在回扫过程中无还原峰,氧化聚合为不可逆反应。

2.2 SEM 研究

将模拟电池以0.2 C循环2次后,再以0.5 C恒流过充电至4.9 V。之后,将电池在手套箱中拆开,发现电解液中有添加剂的电池,隔膜表面呈棕色并有少量黑色絮状物沉淀,金属锂片上也有黑色的絮状物。将过充电后的极片和隔膜在手套箱中用碳酸二甲酯洗涤后,进行SEM分析,结果如图2。

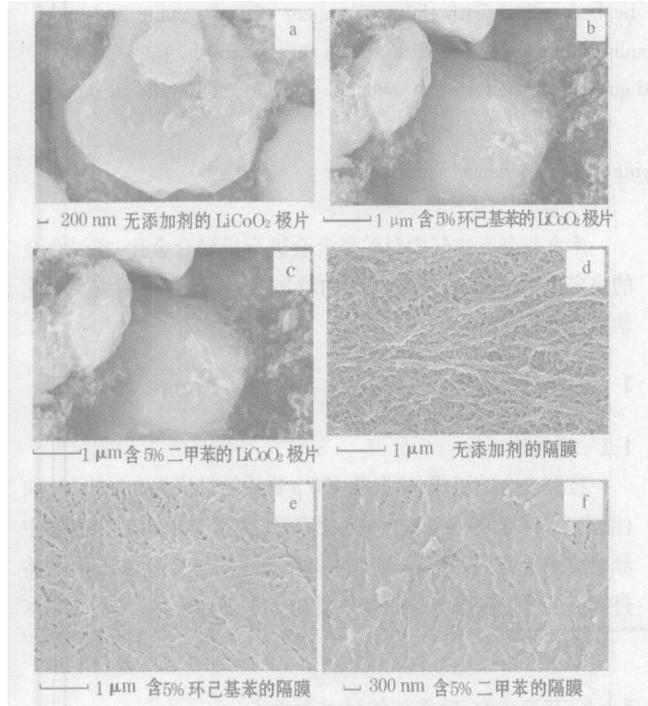


图2 过充电后LiCoO₂极片和隔膜的SEM图

Fig. 2 SEM photographs of the LiCoO₂ electrodes and membranes after overcharge

电池过充电后,加有添加剂的LiCoO₂极片表面(图2b、2c)与不含添加剂的(图2a)相比,变化不明显。不含添加剂的电池,过充电后隔膜仍保持原有多孔结构(图2d),加有添加剂的

电池,过充电后隔膜表面包覆了一层物质(图2e、2f)。这是因为添加剂在过充电电位下发生聚合反应,聚合产物与隔膜结合较紧密。将LiCoO₂极片和隔膜分离后,聚合产物几乎全部粘附在隔膜上,说明在过充电的条件下,添加剂确实发生了聚合反应。

2.3 3 C、10 V 过充电实验

电解液中不含添加剂的电池,在接近10 V时有电解液喷出,电压开始剧烈波动(图3a),随后电池爆炸。相同条件下,有添加剂的电池均可过充电到10 V而不爆炸(图3b),两种添加剂的效果相近。这可解释为在过充电电位下,添加剂发生电化学聚合,聚合物覆盖在电极和隔膜表面,阻塞了隔膜上的微孔,抑制了锂离子的迁移,阻断了反应,改善了电池的安全性。

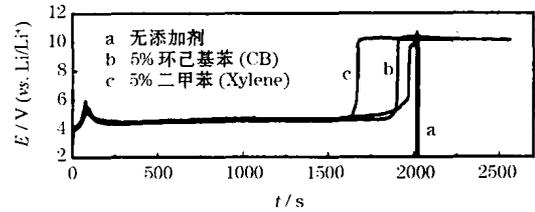


图3 电池的3 C、10 V 过充电曲线

Fig. 3 Overcharging curves of batteries under 3 C, 10 V

2.4 循环实验

电池的1 C循环性能如图4所示。

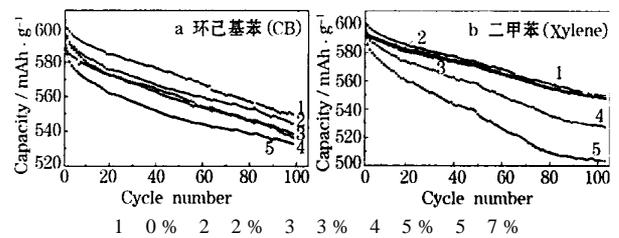


图4 电池的1 C循环性能

Fig. 4 Cycle performance of the batteries at 1 C

由图4可知,空白电池1 C循环50次后,容量保持率为95.6%,100次后为91.7%;含5%的二甲苯时,1 C循环50次后,容量保持率为95.0%,循环100次后为91.2%;含5%的环己基苯时,1 C循环50次后,容量保持率为94.4%,循环100次后为89.2%。

3 结论

环己基苯和二甲苯均能通过过充电时的聚合作用,改善电池的过充电性能,它们的聚合电位分别为4.70 V、4.66 V(vs. Li/Li⁺)。过充电时,隔膜表面形成的聚合物层阻断了反应的进行。在600 mAh 锂离子电池的实验中,电解液中添加剂含量为5%时,电池可耐3 C、10 V过充,且对在正常充放电状态下的电化学性能影响很小。

参考文献:

- [1] LIU Xiao-hong(刘小虹), YU Lan(余兰). 锂离子电池电解液与安全性能[J]. Battery Bimonthly(电池), 2004, 34(6): 449 - 450.
- [2] Momoe A, Koichi T, Koji S. Aromatic compounds as redox shuttle additives for 4V class secondary lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(4): 1 256 - 1 261.
- [3] ZHOU Zhen-tao(周震涛), QIN Ying-feng(覃迎峰). 锂离子电池过充电行为研究[J]. Battery Bimonthly(电池), 2004, 34(5): 326 - 327.

收稿日期:2006 - 01 - 09