

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200325121

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂离子电池过充安全性的研究

A Study on the Safety of Lithium Ion Batteries under Overcharge Conditions

朱亚薇

指导教师姓名: 董全峰 副教授

林祖赓 教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2006 年 6 月

论文答辩时间: 2006 年 6 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: 孙世刚 教授

评 阅 人: 余 刚 教授

曹发和 副研究员

2006 年 6 月

**A Study on the Safety of Lithium Ion Batteries under
Overcharge Conditions**

A Dissertation Submitted for the Master Degree

By

Ya-Wei Zhu

This work was carried out under the supervision of

A. Professor Quan-Feng Dong

At

Department of Chemistry, Xiamen University

June, 2006

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

锂离子电池作为可靠的能源已经广泛应用于小型电源驱动设备,但由于存在安全性问题,使其在大型电池(例如:电动汽车EV、混合动力汽车HEV、电动工具等)方面的应用受到严重限制。随着锂离子电池的大型化,系统、深入地研究电池的安全性能十分重要,本文着重研究了电池的过充安全性能。

向电解液中加入耐过充添加剂是人们研究的一个热点。同时,对锂离子电池 LiCoO_2 材料表面包覆也是提高了电池过充安全性能的重要手段之一。本文在这两个方面开展了系统的工作。电解液方面,根据锂离子电池中电解液添加剂应满足的条件,选用了二甲苯和环己基苯两种电解液添加剂。通过循环伏安的方法研究添加剂的聚合电位,并通过SEM、EIS、XRD等方法对添加剂的过充保护作用进行了探讨。在 LiCoO_2 材料方面,用不同的方法在 LiCoO_2 表面分别进行 Al_2O_3 和 MgO 包覆。通过SEM、EDS、TEM、XRD、TG/DTA等方法对包覆后的材料的热稳定性和电化学性能进行了研究。主要结果如下:

(1) 二甲苯和环己基苯均可发生电聚合反应,二甲苯的聚合电位为4.66 V(Vs. Li/Li^+ , 下同),环己基苯的聚合电位为4.70 V。

(2) 当电池过充时,添加剂会发生聚合反应,形成的聚合产物覆盖在 Li_xCoO_2 电极和隔膜表面,阻塞了隔膜表面的微孔,并使电池阻抗增大,进而终止反应。当电解液中二甲苯或环己基苯含量为5%时,过充性能得到改善,电池可耐3 C、10 V过充,且对锂离子电池的正常充放循环性能影响不大。

(3) XRD研究表明, Al_2O_3 包覆层以无定形态覆盖在 LiCoO_2 材料表面, MgO 包覆层以晶态覆盖在 LiCoO_2 材料表面。用两种方法包覆的 LiCoO_2 材料,其体相结构没有明显改变,表明包覆物只是覆盖在材料表面,而没有进入材料体相。

(4) 包覆量为5%的两种材料均可提高 $\text{Li}_x\text{CoO}_2(x<1)$ 材料的热稳定性,且效果相近。当包覆量在5%以内时, Al_2O_3 包覆的 LiCoO_2 材料在正常和过充电电位下均表现出较好的循环性能。相比较而言, MgO 包覆的 LiCoO_2 材料在正常电位下的循环性能较未包覆的 LiCoO_2 材料有所改善,但容量保持率不如 Al_2O_3 包覆的材料,并且在过充电位下的循环性能也没有改善。这说明 LiCoO_2 材料晶体结构的破坏与

电解液的参与有关, Al_2O_3 包覆的 LiCoO_2 材料能够有效抑制高电位下正极材料和电解液的直接接触, 提高材料的电化学性能及过充性能。

(5) 以不同包覆量的 LiCoO_2 材料为正极材料制备的锂离子电池的过充实验表明, 包覆 3% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料可耐 3 C、10 V 过充, 包覆 5% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料可耐 3 C、15 V 过充。而相同实验条件下, 包覆 5% MgO 的 LiCoO_2 材料在 3 C、10 V 过充条件下起不到保护作用, 仅仅有短暂的延缓爆炸作用。

关键字: 锂离子电池; 安全性; 过充

Abstract

Lithium ion batteries have been widely used in various electronic equipment driven by power supply. But they are restricted to apply for large-scale (for example, Electric Vehicle, Hybrid-Electric Vehicle, Electric Instrument) because of safety problems arising from abuse or thermal stabilities. With the large-scale development and application of lithium ion batteries, it is important to research in the overcharging performance.

The research about safety was focused on the organic electrolytes and the positive materials. It is a key to add anti-overcharging additives for electrolytes and modify the surface for electrode materials. In this paper, xylene and cyclohexylbenzene were chosen as the anti-overcharging additives. Cyclic Voltammogram was used to study the polymerization potential of the additives in the electrolyte. SEM, EIS, XRD were employed to investigate the overcharging function. Two methods have been applied to coating for electrode materials modification. We used sol-gel method to synthesize Al_2O_3 coated material, and adopted co-precipitation way to synthesize MgO coated material. Some researching methods were employed to study the thermal stability and electrochemical performances for the coated materials, such as SEM, EDS, TEM, XRD and TG/DTA. The main results from these studies were summarized as follows:

(1) Both xylene and cyclohexylbenzene can polymerize in-situ. The polymerization potential of xylene was 4.66 V and the one of cyclohexylbenzene was 4.70 V.

(2) Xylene or cyclohexylbenzene would polymerize when the battery was overcharged. The polymerized products covered on the surface of the electrode and membrane. As a result, the hole in the membrane was blocked as well as the

impedance increased. There was a great improvement on the overcharging performance if 5% xylene or cyclohexylbenzene was added. The batteries were still safe under 3 C, 10 V. And they had only a slight influence on the cycle behavior of the lithium ion batteries with normal charge-discharge.

(3) The coating Al_2O_3 was found to have an amorphous structure and the coating MgO was found to have a crystalline structure from X-ray diffraction result. The structure of the bulk phase has no changes compared to pure LiCoO_2 material, which indicated that the coating material just cover the surface rather than doping.

(4) Both of the coated materials can improve the thermal stability of Li_xCoO_2 , and the effects were similar. The electrochemical tests showed that when the Al_2O_3 coating was under 5%, they exhibited excellent performance under normal or overcharging potential. In contrast, by coating MgO , although LiCoO_2 exhibited a good behavior with normal charge-discharge, the capacity retention was lower than that of Al_2O_3 coated. Also, the cycle performance had no improvement under overcharging potential. It revealed that the destruction of the structure of LiCoO_2 related with the electrolyte. The direct contact of the positive electrode with the electrolyte could be suppressed with the coating Al_2O_3 . So the electrochemical and overcharging performance were improved.

(5) The overcharging tests showed that batteries were safe under 3 C, 10 V with 3% Al_2O_3 , and were still safe under 3 C, 15 V with 5% Al_2O_3 . In the same condition, it had only a delaying function to breakdown under 3 C, 10 V for coated with 5% MgO .

Key Words: Lithium Ion Batteries; Safety; Overcharge

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池简介	1
1.2 锂离子电池安全性问题研究现状	3
1.2.1 电解液.....	4
1.2.2 正极材料.....	11
1.2.3 负极材料.....	15
1.2.4 其它手段.....	17
1.3 本文的起因和设想	18
参考文献.....	20
第二章 实验仪器和方法	26
2.1 实验试剂	26
2.2 实验电池的制作和装配	26
2.2.1 微电极.....	26
2.2.2 扣式电池.....	26
2.2.3 液态软包装锂离子电池.....	28
2.3 电池的化成和过充	28
2.4 实验中采用的仪器方法	29
参考文献.....	37
第三章 锂离子电池耐过充电解液添加剂的研究	38
3.1 二甲苯对电池过充安全保护的研究	39
3.1.1 聚合电位.....	39
3.1.2 过充条件下的聚合保护作用.....	42
3.1.3 二甲苯对电池电化学性能的影响.....	46

3.2 环己基苯对电池过充安全保护的研究.....	50
3.2.1 聚合电位.....	50
3.2.2 过充条件下的聚合保护作用.....	51
3.2.3 环己基苯对电池电化学性能的影响.....	54
3.3 本章小节.....	58
参考文献.....	59
第四章 LiCoO₂材料表面包覆对电池过充安全性的影响.....	61
4.1 Al₂O₃ 包覆对 LiCoO₂ 材料过充安全性能的影响.....	61
4.1.1 LiCoO ₂ 材料表面的 Al ₂ O ₃ 包覆.....	61
4.1.2 Al ₂ O ₃ 包覆 LiCoO ₂ 材料的表征.....	61
4.1.3 Al ₂ O ₃ 包覆 LiCoO ₂ 材料的热稳定性研究.....	66
4.1.4 Al ₂ O ₃ 包覆 LiCoO ₂ 材料的电化学性能.....	67
4.2 MgO 包覆对 LiCoO₂ 材料过充安全性能的影响.....	75
4.2.1 LiCoO ₂ 材料表面的 MgO 包覆.....	75
4.2.2 MgO 包覆 LiCoO ₂ 材料的表征.....	75
4.2.3 MgO 包覆 LiCoO ₂ 材料的热稳定性研究.....	79
4.2.4 MgO 包覆 LiCoO ₂ 材料的电化学性能研究.....	80
4.3 本章小结.....	88
参考文献.....	89
结论.....	90

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Brief introduction of Li-ion batteries	1
1.2 The safety problems of Li-ion batteries faced today	3
1.2.1 Electrolytes.....	4
1.2.2 Anode materials.....	11
1.2.3 Cathode materials.....	15
1.2.4 Other methods.....	17
1.3 Objectives	18
References.....	20
Chapter 2 Experimental	26
2.1 Materials	26
2.2 Preparation and assemblage of batteries	26
2.2.1 Microelectrode.....	26
2.2.2 Button cells.....	26
2.2.3 Li-ion batteries.....	28
2.3 Overcharge of Li-ion batteries	28
2.4 Characterization	29
References.....	37
Chapter 3 Effects of electrolyte additives on overcharge protection of Li-ion batteries	38
3.1 Effects of xylene on overcharge protection of Li-ion batteries	39
3.1.1 Polymerization voltage.....	39
3.1.2 Overcharge protection.....	42
3.1.3 Effects of xylene on electrochemical performance of	46

Li-ion batteries.....	50
3.2 Effects of cyclohexylbenzene on overcharge protection of Li-ion batteries.....	50
3.2.1 Polymerization voltage.....	50
3.2.2 Overcharge protection.....	51
3.2.3 Effects of cyclohexylbenzene on electrochemical performance of Li-ion batteries.....	54
3.3 Brief summery.....	58
References.....	59
Chapter 4 Effects of coating on overcharge protection of LiCoO₂ electrode.....	61
4.1 Effects of Al₂O₃ coating on overcharge protection of LiCoO₂ electrode.....	61
4.1.1 Surface coating of Al ₂ O ₃ on LiCoO ₂ material.....	61
4.1.2 Characterizations of Al ₂ O ₃ coating material.....	61
4.1.3 Thermal stability of Al ₂ O ₃ coating material.....	66
4.1.4 Electrochemical performance of Al ₂ O ₃ coating material.....	67
4.2 Effects of MgO coating on overcharge protection of LiCoO₂ electrode.....	75
4.2.1 Surface coating of MgO on LiCoO ₂ material.....	75
4.2.2 Characterizations of MgO coating material.....	75
4.2.3 Thermal stability of MgO coating material.....	79
4.2.4 Electrochemical performance of MgO coating material.....	80
4.3 Brief summery.....	88
References.....	89
Conclusion.....	90

第一章 绪论

随着全球经济的不断发展,科学技术的日新月异,对能源的需求量也迅速增加。然而,随着资源和环境问题的日益严峻,清洁高效地利用能源成为我们必须面对的一个选择。锂离子电池的问世,以其优异的性能在诸多行业中得到了广泛的推广和应用,迅速成为能源领域内广为关注的研究热点之一。由于锂离子电池采用有机电解质溶液,其安全性能一直倍受关注,尤其是对于为电动车辆配套的动力电池,如果不解决其安全隐患,锂离子电池将无法进入这个应用领域。锂离子电池的安全性指标涉及多个方面^[1-3],如耐过充、短路、穿刺、热冲击、机械冲击等,其中,锂离子电池的过充安全性能最让人们感兴趣。

1.1 锂离子电池简介

锂离子电池是 1990 年由日本索尼公司研制并首先实现商品化的一种新型化学电源,它的出现称得上是二次电池历史上的一次飞跃。在随后的十几年中,世界各国都对锂离子电池进行了大量而广泛的研究,其商业化进程取得了突飞猛进的发展^[4-9]。

锂离子电池是指以锂离子嵌入化合物为电极材料电池的总称,对它的研究始于 20 世纪 80 年代。一般采用碳材料为负极,过渡金属氧化物为正极,溶有锂盐的有机电解质溶液为电解液。锂离子电池的充放电过程,就是锂离子的嵌入和脱出的过程。在锂离子的嵌入和脱出过程中,同时伴随着与锂离子等物质的量的电子的嵌入和脱出。1980 年 Armand 等人首次提出“摇椅式电池”(Rocking-Chair Battery)的设想^[10],即电池的正负极材料均采用可以存储和交换锂离子的化合物,充放电时锂离子在正负极间来回穿梭,从一边“摇”到另一边,往返循环。如图 1.1 所示,充电时,锂离子从正极脱出经电解质嵌入负极,负极处于富锂态,正极处于贫锂态,同时电子的补偿电荷从外电路供到碳负极,保证负极的电荷平衡。放电时则相反。在正常充放电情况下,锂离子在层状结构的碳材料和层状结构氧化物的层间嵌入和脱出,一般只引起层面间距的变化,而不会破坏晶体结构,在充放电过程中,电极材料的化学结构基本保持不变。因此,从充放电反应的可逆性看,是一种理想的可逆反应^[11,12]。

以 $(-)\text{C}_n \mid \text{LiClO}_4 - \text{EC} + \text{DEC} \mid \text{LiCoO}_2(+)$ 电池体系为例:

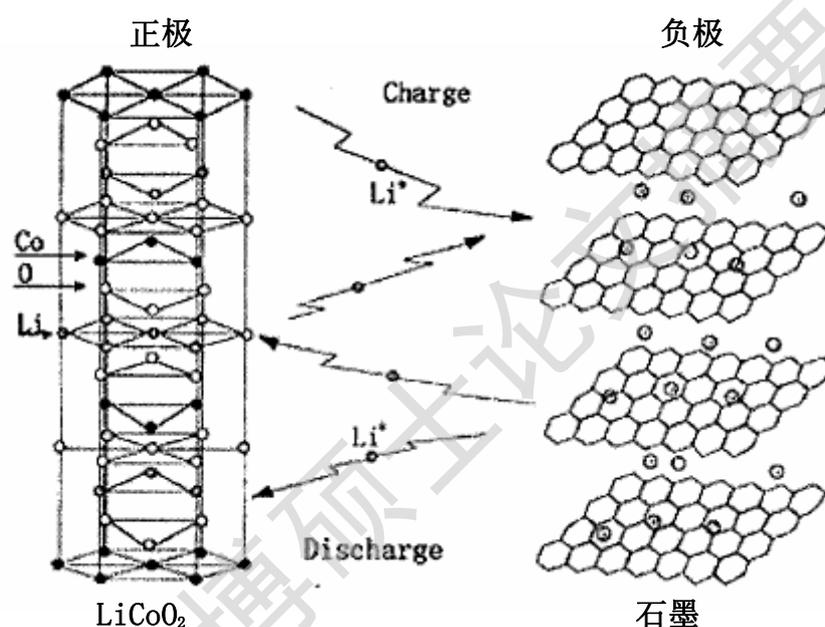
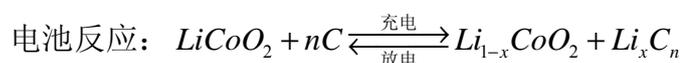
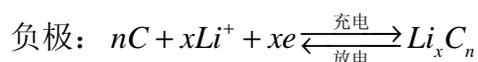
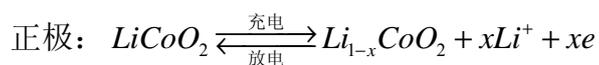


图 1.1 锂离子电池充放电反应^[11]

表 1.1 列出了锂离子电池与其它几种二次电池性能的比较^[11]，从表 1.1 可以看出与传统的二次电池相比，锂离子电池具有以下优点：

(1) 工作电压高，锂离子电池的工作电压在 3.6 V 左右，是镍—镉、镍—氢电池的三倍，碱锰电池的两倍多。

(2) 比容量高，能量密度大，目前商品化锂离子电池的质量比容量已经超过 140 Wh/Kg，体积比容量已经超过 400 Wh/L，是镍—镉电池的 2~3 倍，镍—氢电池的 1~2 倍。

(3) 安全性能好，循环寿命长，通常具有超过 1000 次的循环寿命。

(4) 自放电速率小，一般每月的自放电效率不超过 10%。

(5) 无记忆效应，不含铅、镉等有害物质，对环境友好。

表 1.1 锂离子电池与其他电池性能的比较^[11]

电 池	工作电压 /V	使用电压范围 /V	体积比能量 /($\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$)		质量比能量 /($\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)		循环寿命 /次	使用温度范围 / $^{\circ}\text{C}$		充电时间 /h	每月自放电 /%	开始产业化时间 /年
			现在	将来	现在	将来		充电	放电			
锂离子电池	3.6	4.2~2.5	246	400	100	150	500~1000	0~45	-20~60	3~4	10	1991
聚合物锂离子电池	2.7				150	200	100~150			8~15		1998
可充碱锰电池	1.5				80		25 以上		0~65	2~3	0.3	1992
密封铅酸电池	2.0				30		200~500		-20~60	8~16	5	1970
镉-镍电池	1.2	1.4~1.0	155	240	60	70	500	0~45	-20~65	1.5	20	1950
金属氢化物-镍电池	1.2	1.4~1.0	190	280	70	80	500	0~45	-20~65	2~4	30	1990

锂离子电池以其特有的性能优势被广泛应用到了各个行业领域：便携式电器如手提电脑、摄像机、DVD 等，以及移动通讯、交通、航空航天、军事和医疗等^[13-15]。

1.2 锂离子电池安全性问题研究现状

所谓安全性是指在冲击、针刺、挤压等机械滥用或者非常规状态(如高充放电倍率、过充、高温环境下使用、内外部短路等)下引发的电池燃烧、爆炸等不安全行为。其中，过充电是导致锂离子电池发生不安全行为的最危险因素。锂离子电池一般采用层状的钴酸锂为正极材料，虽然商品化的钴酸锂理论比容量为 274 mAh/g，但是实际比容量约为 137 mAh/g，即 LiCoO_2 中 Li^+ 的可逆脱嵌量最多为 0.5 mol。同时，锂离子电池使用的电解液为有机溶剂，它们的氧化电位一般在 5 V 左右，且沸点和闪点较低。当电池过充时，过多的 Li^+ 从正极材料中脱出，电池的电压和温度快速升高，释放出大量的氧气和热量，当达到一定电位时，电解液会发生氧化分解。电池内部发生剧烈的化学反应，产生大量的热，而如果热产生速率大于热扩散速率就会在电池内部积累，可能出现鼓气、冒烟、漏液等不安全现象，严重时电池会发生燃烧甚至爆炸等。由于锂离子电池缺乏水溶液体系的过充自保护能力，因此对过充尤为敏感。尤其对于大容量、高功率的大

型锂离子电池或电池组，单体电池的安全隐患，会作为热源来影响电池组中的其他电池，使得整个电池组发生着火甚至爆炸，对消费群体的生命财产安全产生严重威胁，这个问题严重阻碍了大容量锂离子电池的发展^[16-18]，因此锂离子电池能否成功大型化的关键是锂离子电池的安全性能否从根本上得以改善。许多的研究都集中在提高锂离子电池的安全性上^[19-23]。下面分别从电解液和材料两方面说明其研究现状。

1.2.1 电解液

电解液直接与正、负极接触，把电池连接成为一个有机的整体，是锂离子电池的重要组成部分，在电池内部正、负极之间担负传递离子的作用，它的性能及其与正负极界面的反应，在很大程度上影响电池的性能^[24-29]。优良的锂离子电池有机电解液应具备下列要求^[11]：

- (1) 离子电导率高，一般应达到 $10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$ S/cm，锂离子迁移数应接近于1；
- (2) 电化学稳定的电位范围宽；有0~5 V的电化学稳定窗口；
- (3) 热稳定好，使用温度范围宽；
- (4) 化学性能稳定，与电池内集流体和活性物质不发生化学反应；
- (5) 安全低毒，最好能够生物降解。

锂离子电池采用的电解液是在有机溶剂中溶有电解质锂盐的离子型导体。溶剂应为不与锂反应的非质子溶剂，为了保证锂盐的溶解和离子传导，要求溶剂有足够大的极性。目前，主要采用碳酸酯系列作为溶剂，如EC(ethylene carbonate 乙基碳酸酯)、PC(propylene carbonate 丙基碳酸酯)、DMC(dimethyl carbonate 碳酸二甲酯)、DEC(diethyl carbonate 碳酸二乙酯)等。由于单一溶剂往往很难满足电池性能的要求，而多种溶剂混合使用性能较优，因此在实际应用中大多采用多组分混合溶剂，如EC/DMC、EC/DEC、EC/DMC/DEC等。

为了保证有机溶剂电解液的导电性，通常采用无机锂盐作为电解质。锂盐在溶剂中的溶解度与其晶格能和溶剂化程度有关。由于晶格能与正负离子半径总和成反比，晶格能越小越容易电离，因此电解质锂盐多选用具有较大体积的氧或氟的复式盐。常用的锂盐有 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_6 、 LiSO_3CF_3 等， LiClO_4 具有较高的氧化性，在实验室一直广泛应用，但在工业上处于安全考虑，一般不再使用； LiAsF_6 中的As有毒，使其使用受到限制； LiBF_6 的化学稳定性及热稳定

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库