

环己苯对锰酸锂离子电池过充性能的影响

郭永兴¹, 殷振国², 陶芝勇², 李新海¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 深圳市海盈科技有限公司, 深圳 518104)

摘要: 研究在电解液中添加环己基苯(CHB)对锰酸锂锂离子电池的防过充性能的影响, 考察 CHB 的加入对电池循环性能及容量等的影响。并采用红外光谱和扫描电镜等方法分析正极产物及正极表面形貌, 以确定添加剂的防过充机理。结果表明: 在电解液中添加 2% 的 CHB 可明显提高锰酸锂电池的耐过充性能, 在 3C/10 V 极端条件下, 电池不起火不爆炸, 循环 100 周后, 容量保持率为 93.22%, CHB 的防过充机理为阻断机理。

关键词: 环己基苯; 锰酸锂; 锂离子电池; 过充安全性

中图分类号: TM 912.2

文献标识码: A

Effect of cyclohexyl benzene on overcharge performance of LiMn₂O₄ lithium-ion cell

GUO Yong-xing¹, YIN Zhen-guo², TAO Zhi-yong², LI Xin-hai¹

(1. School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Shenzhen Herwin Technology Co. Ltd., Shenzhen 518104, China)

Abstract: Cyclohexyl benzene(CHB) was studied as an overcharge protection additive in the spinel LiMn₂O₄ lithium-ion cell. The effect of CHB on cycle ability and capacity of cell was also investigated. And the mechanism of overcharge protection of cathode was analysed by infrared spectra and SEM. The results show that doping 2% of CHB can improve the 3C/10V overcharge safety of LiMn₂O₄ lithium-ion cell, which don't fire and explode. And it is no harmful to the cycle ability and capacity of cells. Also the mechanism of overcharge protection is interdiction mechanism.

Key words: cyclohexyl benzene; lithium manganese oxide; lithium-ion battery; overcharge safety performance

目前, 锂离子电池安全事故频发, 安全问题已成为众多研究者广泛关注的课题。由于锂离子电池电解液的耐过充电电压低, 热稳定性差, 当电池过充至 5 V 以上时, 电解液迅速分解, 并伴随大量热量产生, 从而导致电池起火、爆炸。针对钴酸锂为正极的锂离子电池体系过充性能的研究^[1-4]比较多, 而对尖晶石型锰酸锂(LiMn₂O₄)为正极的锂离子电池的过充安全性能则研究较少。

在锂离子电池电解液中添加防过充添加剂可以提高锂离子电池的过充安全性。过充添加剂的氧化电位

为 4.5~4.8 V, 且添加剂的加入不影响电池的循环性能。含苯环类添加剂具有较好的防过充性能^[5-6], XIAO 等^[7]以联苯作为锂离子电池防过充添加剂, 发现联苯在 4.50~4.75 V 发生氧化电聚合反应, 起到过充保护的作用。胡传跃等^[8]以联苯作比较, 研究了环己苯作为锂离子电池电解液过充保护添加剂的电化学行为, 发现环己苯在 4.72 V 发生氧化反应。ADACHI 等^[9]研究了电解液添加剂 4-溴-1, 2-二甲氧基苯对锂离子电池过充性能的影响, 该添加剂的氧化电位为 4.27 V。

研究环己苯(CHB)对锰酸锂锂离子电池的防过充

收稿日期: 2007-12-04; 修订日期: 2008-09-18

通讯作者: 李新海, 教授, 博士; 电话: 0731-8830633; E-mail: 13973168798@139.com

性能的报道较少,且无添加量对电池的容量、内阻和循环性能等影响的报道。因此,本文作者通过对锰酸锂锂离子电池以 3C/10 V 恒流恒压充电的过充测试,研究了 CHB 对锰酸锂锂离子电池的防过充性能,对提高锰酸锂锂离子电池的安全性有着重要的意义。

1 实验

1.1 实验试剂

碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)均为电池级溶剂,水分的含量小于 20 mg/kg;环己苯(CHB,南京盛启化工有限公司),纯度为 99.96%,水分的含量小于 20 mg/kg;电解质盐为六氟磷酸锂(LiPF₆)(电池级,张家港国泰荣华有限公司提供)。

1.2 实验电池的制备

实验电池的制备在工业化生产线上完成。正极选用商品化的锰酸锂,按 $m(\text{LiMn}_2\text{O}_4):m(\text{乙炔黑}):m(\text{PVDF})=92:4:4$ 溶于 NMP 中,经涂布烘干、滚压成型制成正极片。负极按 $m(\text{石墨}):m(\text{羧甲基纤维素钠}):m(\text{丁苯橡胶})=96:2:2$ 溶于水中,经与正极相同方法制成负极片。将正极片、负极片、隔膜(celgard2300, 25 μm)进行叠片组装成软包装锂离子电池,电池型号为 P455072(标称容量 1 250 mA·h)。在充满氩气的手套箱(成都德力斯实业有限公司)中配制不同 CHB 添加量的 1 mol/L LiPF₆/EC:EMC:DEC(体积比 1:1:1)的电解液。然后手套箱中将电解液注入电池中,进行封口,化成,制成实验电池。

1.3 电池性能的测试

电池的 3C/10 V 过充测试采用广州市晨威电子科技有限公司的 MP-50 锂离子二次电池性能检测装置。充电方式为:先以 0.2C 电流恒流/恒压(CC/CV)充电至 4.2 V,然后以 3C(3 750 mA)电流恒流充电至 10 V 转恒压充电,直到电池表面温度低于峰值 10 $^{\circ}\text{C}$ 时停止测试。电池表面温度检测装置为杭州威博科技有限公司 TC-2 多路温度测试仪。电池化成和循环测试采用深圳市路华科技有限公司 RF-CJ2005 高精度电池化成分容系统。

1.4 正极片的测试

正极片表面 SEM 形貌分析采用 JEOL JSM-5600LV 型电子扫描显微镜。正极片红外光谱分

析采用 Nicolet 560 型 FTIR 红外光谱仪测试。

2 结果与分析

2.1 过充性能测试

对电池进行 3C/10 V 过充测试,测试过程中记录电池的电压—时间曲线和温度—时间曲线,分别如图 1 和 2 所示。由图 1 可看出,不含 CHB 的电池充电持续时间较长,约充电 6 min 后,电池电压突然上升后迅速回落,这是由于过充电时电池严重膨胀变形之后起火燃烧导致;而添加 CHB 后,电池电压开始迅速上升,随后回落,持续一段时间后,电压下降趋于稳定。过充电过程中电池膨胀变形但没有起火燃烧,这是由于 CHB 发生聚合,阻断了充电过程的进行^[5],电

带格式的:项目符号和编号

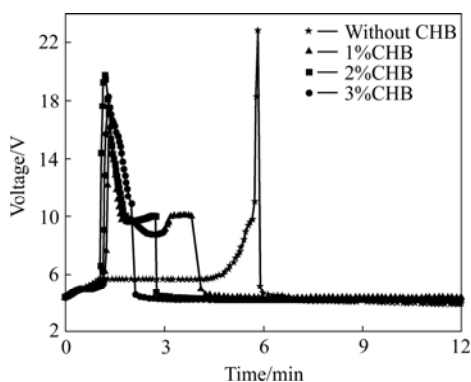


图 1 不同 CHB 含量电池的 3C/10V 过充电压曲线

Fig.1 Overcharge voltage curves of cell with different CHB contents

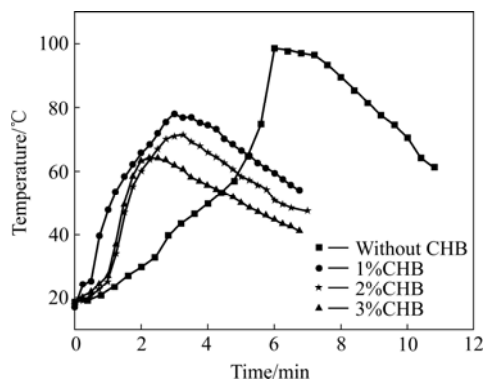


图 2 不同 CHB 含量电池过充表面温度曲线

Fig.2 Temperature curves of overcharged surface with different CHB contents

带格式的:项目符号和编号

池温度不再上升而使得电池性能安全。由此可见,随 CHB 含量增加,其过充持续时间缩短,从而能更有效地阻止电池进一步发生膨胀,防止电池继续过充发生爆炸,使得电池更加安全。

由图 2 可看出,在电解液中添加不同 CHB 含量的电池过充时,表面的最高温度为 98.7 °C(不含 CHB)、76.9 °C(含 1%CHB)、71.1 °C(含 2%CHB)和 64.3 °C(含 3%CHB)。由此可见,随 CHB 添加量的增加,电池过充时表面最高温度逐渐降低,且达到温度峰值的时间逐渐缩短。表明 CHB 的加入能有效阻止电池进一步发生过充反应,这与图 1 的实验结果相吻合。

2.2 CHB 对电池容量和内阻的影响

为了考察 CHB 的加入对锰酸锂离子电池基本电性能的影响,测试了不同 CHB 添加量时电池的容量和内阻,结果如表 1 所列。由表 1 可知,当 CHB 添加量大于 3%时,电池容量显著降低,与 CHB 添加量小于 2%(含 2%)相比, LiMn_2O_4 的质量比容量减少约 4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。这是由于 CHB 在电解液中的溶解度较小,随着 CHB 含量的增大到 3%时,对锂离子的迁移产生较大阻碍,不利于锂离子在负极中的嵌入与脱嵌,从而使部分锂在负极表面析出,造成放电可逆容量偏低^[16-17]。实验控制 CHB 的添加量不宜超过 2%。

表 1 CHB 含量对电池容量和内阻的影响

Table 1 Effects of added CHB content on capacity and internal resistance of cell

CHB content/%	Capacity of cell/(mA·h)	Capacity of LiMn_2O_4 /(mA·h·g ⁻¹)	Impedance/mΩ
0	1277.3	103.2	16.4
1	1269.3	102.5	17.1
2	1288.0	104.0	19.6
3	1227.0	99.10	17.7
4	1226.1	99.02	19.7
5	1226.1	99.02	19.6

2.3 CHB 对电池循环性能的影响

为了考察 CHB 的加入对锰酸锂离子电池的循环性能的影响,测试了不同 CHB 添加量电池的循环寿命曲线,结果如图 3 所示。由图 3 可看出,电池循环 100 次后的容量保持率分别为: 88.3%(不含 CHB), 91.51%(含 1%CHB), 93.22%(含 2%CHB), 75.70%(含 3%CHB)。结果表明:随着 CHB 加入量的增加,当添加量大于 3%时,循环性能明显变差,尤其在循环后

期,容量衰减加快。这主要是由于过量 CHB 的加入,不利于锂离子的迁移,随着循环次数的增加,造成负极表面析锂,导致容量衰减^[10-11],这一结果与 2.2 节的实验结果相吻合。CHB 也参与 SEI 膜的形成,少量 CHB 的加入可能有利于改善电池的循环性能。

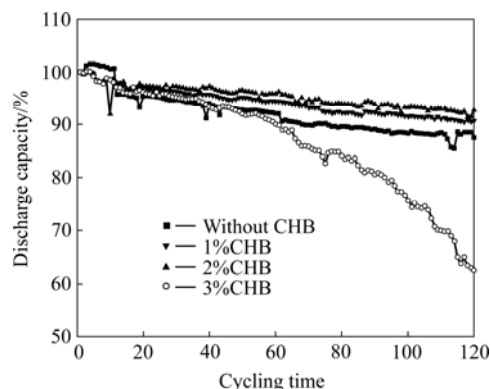


图 3 CHB 对锂离子电池循环性能的影响

Fig.3 Effects of CHB on cycle performance of lithium ion cell

2.4 CHB 防过充机理分析

目前对苯环化合物作为防过充机理存在两种解释:

1) 自放电机理^[1] 当电池充电到一定电压时,添加剂单体发生电聚合,在正极表面生成导电聚合物膜使电池自放电至安全状态。

2) 阻断机理^[5] 电池电压超过添加剂的电聚合电压时,添加剂单体发生聚合反应,生成聚环己苯,在电极表面形成阻断层,使电池内阻迅速增大,从而减缓或阻止电解液的进一步分解,防止热失控,保持电池处于安全状态。

2.4.1 添加 CHB 电池正极的 SEM 像

为了进一步考察 CHB 对锰酸锂离子电池的过充保护作用,分别对电池过充前后的正极片进行了表面 SEM 分析,结果如图 4 和 5 所示。由图 4 和 5 可看出,过充前(见图 4),锰酸锂正极片表面平滑;而过充后的正极片表面有纤维状物质(见图 5 中黑色圆圈所示部分)形成致密的沉积物附着于电极表面,这一物质主要为 CHB 的聚合产物——聚环己苯^[1, 15]。

2.4.2 添加 CHB 的正极红外光谱

图 6 所示为添加 2%CHB 的锰酸锂离子电池过充前后正极产物的红外光谱。由图 6 可知,过充前的正极红外光谱中, $3\,443\text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰为 C—H 振动引起, $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环所产生的吸收峰, $1\,128.08\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰为苯环上 C—H 振动产生^[12-13], 870.08 、 607.99

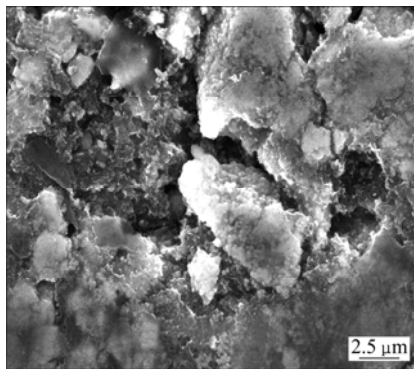


图 4 添加 CHB 未过充正负极的 SEM 像

Fig.4 SEM image of LiMn_2O_4 electrode adding CHB before overcharged

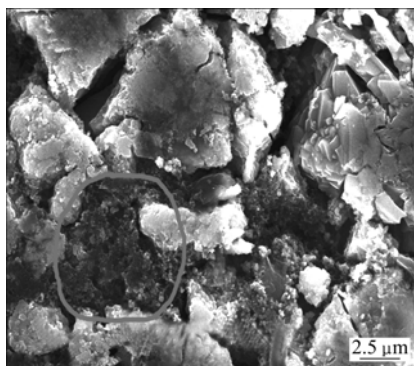


图 5 添加 CHB 过充后正负极的 SEM 像

Fig.5 SEM image of LiMn_2O_4 electrode adding CHB after overcharged

和 508.06 cm^{-1} 处的吸收峰主要为生成的烷基碳酸锂基团 $-\text{OCO}_2\text{Li}$ 产生的吸收峰^[14]。而过充后的正极红外光谱中, 1128.08 cm^{-1} 处吸收峰消失, 这主要是由于 CHB 单体聚合, 生成含 6~12 个苯环的聚合体^[15-16], 苯环上 H 原子消去, 造成苯环上 C—H 键振动吸收峰减弱甚至消失, 聚合机理如图 7 所示^[17]。

正负极片的红外光谱及 SEM 像表明: 由于 CHB 单体在短时间内聚合生成聚环己苯, 覆盖在电极表面, 使电池内阻迅速增大, 同时产生气体, 使电池内压增大, 阻断了过充电的进一步进行, 从而使电池处于安全状态。在实验过程中还发现, 当添加 CHB 后, 电池过充电过程持续时间较短, 内阻迅速增大, 而未添加 CHB 的电池过充电过程持续时间较长。

综上所述, CHB 的防过充机理为阻断机理。

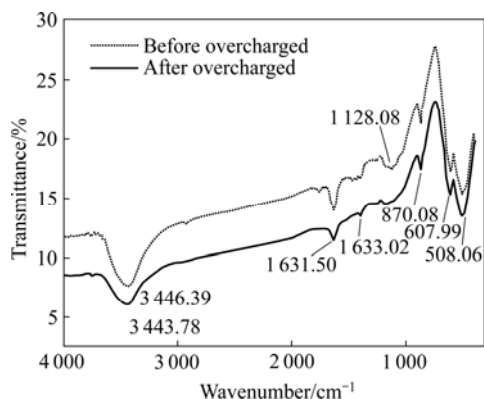


图 6 添加 CHB 正极的红外光谱

Fig.6 Infrared spectra of positive electrodes adding CHB

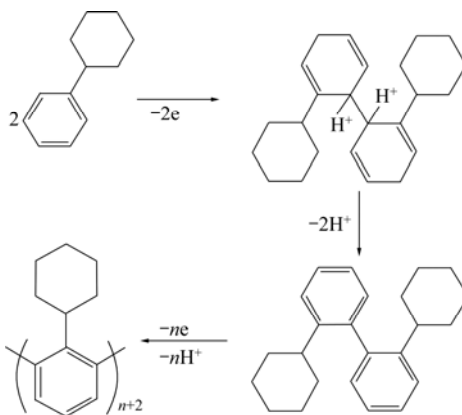


图 7 环己苯去氢电的聚合机理

Fig.7 Proposed mechanism of anodic electro- polymerization of CHB

3 结论

1) 添加 2% CHB 能有效防止锰酸锂锂离子电池过充时发生热失控, 可显著改善电池的安全性。

2) 电解液中添加 CHB 合适的量为 2%, 对电池的电性能无不良影响; 添加量超过 3% 时, 影响锰酸锂材料容量的发挥, 且电池的循环性变差。

3) CHB 的防过充机理为去氢电聚合阻断机理, 发生过充时, CHB 单体发生去氢电聚合形成聚环己苯, 并产生氢气, 使电池内阻增大而阻止电池的热失控发生, 提高了电池的过充安全性能。

REFERENCES

- [1] 陈玉红,唐致远,汪亮,谭才渊,刘强.环己苯和三乙胺对锂离子电池的过充保护[J].电源技术,2006,30(10): 829-832.
CHEN Yu-hong, TANG Zhi-yuan, WANG Liang, TAN Cai-yuan, LIU Qiang. Application of cyclohexyl benzene and triethyl amine for overcharge protection of Li-ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2006, 30(10): 829-832.
- [2] 黄海江,解晶莹.锂离子蓄电池不同循环状态的过充行为[J].电源技术,2005,29(10): 633-636.
HUANG Hai-jiang, XIE Jing-ying. Overcharge performances of lithium ion batteries after different cycles[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2005, 29(10): 633-636.
- [3] 胡传跃,李新海,郭华军,汪彤艳,易涛.高温下锂离子电池电解液与电极的反应[J].中国有色金属学报,2007,17(4): 629-635.
HU Chuan-yue, LI Xin-hai, GUO Hua-jun, WANG Xing-yan, YI Tao. Reactions between electrolyte and electrode of lithium ion batteries at elevated temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(4): 629-635.
- [4] 朱亚薇,董全峰,郑明森,金明钢,詹亚丁,林祖康.锂离子电池耐过充添加剂的研究[J].电池,2006,36(3): 168-169.
ZHU Ya-wei, DONG Quan-feng, ZHENG Ming-sen, JIN Ming-gang, ZHAN Ya-ding, LIN Zu-geng. Study on overcharging additives of Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2006, 36(3): 168-169.
- [5] ZHANG Sheng-shui. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(2): 1379-1394.
- [6] LEE H, LEE J H, AHN S, KIM H J, CHO J J. Co-use of cyclohexyl benzene and biphenyl for overcharge protection of lithium-ion batteries[J]. Electrochem Solid-state Lett, 2006, 9(6): A307-A310.
- [7] XIAO Li-fen, AI Xin-ping, CAO Yu-liang, YANG Han-xi. Electrochemical behavior of biphenyl as polymerizable additive for overcharge protection of lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(24): 4189-4196.
- [8] 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.
- [9] ADACHI M, TANAKA K, SEKAI K. Aromatic compounds as redox shuttle additives for 4 V class secondary lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(4): 1256-1261.
- [10] MANCINI M R, PETRUCCI L, RONCI F, PROSINI P P, PASSERINI S. Long cycle life Li-Mn-O defective spinel electrodes[J]. Journal of Power Sources, 1998, 76(1): 91-97.
- [11] LIU Zhao-lin, YU Ai-shui, LEE J Y. Cycle life improvement of LiMn_2O_4 cathode in rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 1998, 74(2): 228-233.
- [12] WILLIAMS D H, FLEMING I. Spectroscopic methods in organic chemistry[M]. Beijing: World Publishing Corporation, 1998: 45-62.
- [13] 伍越寰,李伟昶,沈晓明.有机化学[M].合肥:中国科学技术大学出版社,2002: 130-134.
WU Yue-huan, LI Wei-chang, SHEN Xiao-ming. Organic chemistry[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2002: 130-134.
- [14] AURBACH D, GAMOLSKY K, MARKOVSKY B, GOFER Y, SCHMIDT M, HEIDER U. On the use of vinylene carbonate(VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(9): 1423-1439.
- [15] SHIMA K, SHIZUKA K, UE M, OTA H, HATOZAKI T, YAMAKI J I. Reaction mechanisms of aromatic compounds as an overcharge protection agent for 4 V class lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 1264-1274.
- [16] CHONG Zhong-hai, WANG Qing-zheng, AMINE K. Understanding the stability of aromatic redox shuttles for overcharge protection of lithium-ion cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(12): A2215-A2219.
- [17] LEE H, KIM S, JEON J, CHO J J. Proton and hydrogen formation by cyclohexyl benzene during overcharge of Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 173(2): 972-978.

(编辑 李艳红)