苯甲醚及其溴取代物用作锂离子电池防过充添加剂的研究

张治安^{a,b} 彭波^a 卢海^{a,b} 任春燕^a 贾明^{*,a,b} 赖延清^{a,b}

(^a 中南大学冶金科学与工程学院 长沙 410083)

(^b 中南大学深圳研究院 深圳高性能电池材料与器件工程研究中心 深圳 518057)

摘要 选择苯甲醚、2-溴苯甲醚、3-溴苯甲醚作为锂离子电池有机电解液的防过充添加剂。采用循环伏安测试、恒流充放电测试、电化学阻抗分析、扫描电镜分析等手段,研究三种添加剂的防过充作用效果,以及对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) 正极性能的影响。结果表明:三种添加剂均具有合适的氧化电位和良好的氧化还原特性,能够提高锂离子电池的防过充性能。其中 2-溴苯甲醚的防过充作用效果最优,电池经 0.1 C 充电长达近 50 h 后才达到 5 V 截止电压,且可承受过充的次数相对最多,但该添加剂对 NCM 正极的循环性能影响较大;苯甲醚的防过充效果仅次于 2-溴苯甲醚,NCM 正极在添加有苯甲醚的电解液中循环性能良好,0.2 C 充放电循环 80 次后容量仍能保持 93.8% 左右。含上述三种添加剂的电池经过充后,均会有一部分氧化还原产物吸附在 NCM 正极表面,增加电池的整体阻抗,其中含 2-溴苯甲醚的电池表现最为明显。

关键词 锂离子电池; 电解液; 防过充; 添加剂; 苯甲醚; 溴取代

Application of Anisole, 2-Bromoanisole and 3-Bromoanisole as Over-charge Protection Additives in Lithium-Ion Batteries

Zhang, Zhian^{a,b} Peng, Bo^a Lu, Hai^{a,b} Ren, Chunyan^a
Jia, Ming^{*,a,b} Lai, Yanqing^{a,b}

(^a School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(^b Engineering Research Center of High Performance Battery Materials and Devices in Shenzhen, Research Institute of Central South University in Shenzhen, Shenzhen 518057)

Abstract Anisole, 2-bromoanisole and 3-bromoanisole were studied as novel additives for overcharge protection in lithium-ion batteries. All the additives were added in the system of electrolyte $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC}(\text{ethylene carbonate}) + \text{DEC}(\text{diethyl carbonate}) + \text{EMC}(\text{ethyl methyl carbonate})$ (1 : 1 : 1 in volume). The overcharge protection effect of the three additives on lithium-ion batteries and the compatibility of the additives with the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) electrode has been investigated by cyclic voltammetry (CV), overcharge tests, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscope (SEM). CV tests was performed with stainless steel/electrolyte (with additives)/Li cells at a scan rate of 5 mV/s. The results suggested that all the additives worked at a potential range from 4.3 V to 5 V. Thus, they were all appropriate for overcharge protection of lithium-ion battery. Moreover they had good oxidation-reduction characters which were able to improve the overcharge protection tolerance. 5 V overcharge tests and 100% overcharge tests (charging the cell twice capacity of itself) had been used to examine the additives' overcharge performance. The battery with 2-bromoanisole exhibited the best overcharge protection capability, which took almost 50 h before charging to 5 V and can be bore 4 times of 100% overcharge, but it had negative effect on the cycle performance of NCM cathode. Anisole also has a good overcharge protection effect, meanwhile the NCM/Li battery with anisole hold capacity retention of 93.8% after 80 cycles at 0.2 C, showing favorable cycle stability in comparison with 78.5% of 2-bromoanisole. EIS measurements were taken before and after overcharge over the frequency from 100 kHz to 10 mHz with an AC oscillation of 5 mV. The result revealed a sharp increase in impedance of the batteries with additives. SEM was employed to investigate the morphology of NCM electrodes. Through SEM test, it is clear that after the batteries with above three additives (especially the 2-bromoanisole) overcharging, some oxidation-reduction byproducts generated and adhered on the surfaces of NCM electrodes, which enlarged the total impedance of batteries.

Keywords lithium-ion battery; electrolyte; overcharge protection; additives; anisole; bromide replace

1 引言

锂离子电池自 20 世纪末问世至今,无论在产业技

术还是市场应用上,均取得了长足进步。但受其固有的材料体系所限,锂离子电池当前仍然存在较大的安全隐患。特别在过充使用条件下,锂离子电池易产生锂枝晶

* E-mail: jiamingsunmoon@yahoo.com.cn.

Received November 23, 2012; published March 1, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51204211) and the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2012M521543). 项目受国家自然科学基金(No. 51204211)和中国博士后科学基金(No. 2012M521543)资助。

和电解液氧化分解等,引起漏液、起火甚至爆炸^[1~3].

商业中一般通过外加过充保护电路或在电池上设置安全阀门^[4]等物理方法实现电池的外部过充保护,然而,这些方法不仅增加了电池的成本,而且常常难以及时、有效阻止过充发生. 电解液防过充添加剂可以通过氧化还原电位或电聚合电位阻止电池电压的继续升高,进而阻止锂枝晶的产生和电解液的氧化分解等,因此建立了电池内部过充保护机制,可有效改善电池的安全性.

针对 4 V 级锂离子电池,防过充添加剂的理想工作电位应处于 4.2~5 V 之间,即高于电池的满充电电压、低于电解液的分解电压. 早期研究的防过充添加剂有二茂铁及其衍生物^[5]、亚铁离子的 2,2-吡啶和 1,10-邻菲咯啉的配合物等,这些添加剂的氧化电位均偏低,不能满足 4 V 级锂离子电池的使用要求. Zhang 等^[6]提出采用卤素等吸电子基团取代苯环上的氢原子,能够有效提高芳香族化合物的氧化电位. 本课题组的任春燕等^[7]报道了二甲氧基硝基苯可以显著改善电池的防过充性能,且氧化电位维持在 4.3 V (vs Li/Li⁺) 以上.

本文选用苯甲醚、2-溴苯甲醚和 3-溴苯甲醚作为锂离子电池电解液的防过充添加剂,研究了三种有机物的防过充作用效果以及对 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NCM)三元正极材料性能的影响,探讨了吸电子基团溴基在苯甲醚苯环上的不同位置取代与电池的防过充及电化学性能之间的潜在关系.

2 结果与讨论

2.1 添加剂的氧化电位

图 1 为不同电解液在不锈钢/Li 扣式电池中的循环伏安(CV)测试曲线. 由于不锈钢在这个体系中相当于惰性工作电极,因此测试得到的 CV 峰即为电解液的氧化峰. 可以看到,基础电解液在超过 5 V 时开始氧化还原反应,而添加了苯甲醚、2-溴苯甲醚、3-溴苯甲醚的电解液氧化还原反应开始出现的电位分别为 4.6 V, 4.75 V 和 4.9 V. 说明这些添加剂均可以在理想电位区间内(4.2~5 V)发生反应,从电位上来看均适合用作锂离子电池的防过充添加剂. 添加剂的氧化电位与添加剂分子的最高占有轨道能级有关^[8],上述三种添加剂的氧化电位不同,说明了溴基的引入改变了苯甲醚的最高占有轨道能级,并且溴基取代的位置不同对其也有影响.

2.2 5 V 截止电压过充测试

NCM/Li 半电池在不同电解液中的 5 V 截止电压过充测试曲线如图 2 所示. 可以看到,电池在基础电解液中,由于没有任何过充保护机制,不到 8 h 电池电压就急剧上升到 5 V. 而电池在添加了苯甲醚、2-溴苯甲醚、3-溴苯甲醚三种防过充添加剂的电解液中,充电达到 5 V 截止电压的时间得到了有效延长,分别为 26 h, 49 h

图 1 不同电解液在不锈钢/Li 扣式电池中的 CV 测试曲线

Figure 1 CV curves of electrolytes with and without overcharge protection additives

和 18 h, 特别是电池在添加了 2-溴苯甲醚的电解液中,充电曲线在 4.5~5 V 区间内出现了一个较长的电压平台. 由于锂离子电池有机电解液在超过 5 V 的高压条件下极不稳定,易发生分解释放大量的热,同时分解产物与电池正、负极发生一系列放热副反应,由此加剧电池的热失控,导致电池起火、爆炸. 防过充添加剂在氧化电位附近会发生氧化反应,消耗电池内部因过充电而产生的过剩电流,因此可以将电压钳制在一定范围内,阻止电池电压上升过快. 这提高了电池的抗过充能力,一定程度上减少了安全事故的发生. 本文选择的三种添加剂均能够有效改善电池的防过充性能,其中 2-溴苯甲醚的防过充效果最优.

图 2 NCM/Li 半电池在不同电解液中的 5 V 截止电压过充曲线

Figure 2 5 V cutoff voltage overcharge curves of NCM/Li cells with and without additives

2.3 100%过充测试

图 3 为 NCM/Li 半电池在不同电解液中的 100%过充测试曲线. 可以看出,电池在基础电解液中进行 100%过充,电压持续上升至 5 V 附近,说明其完全不能承受过充;而电池在添加了苯甲醚、2-溴苯甲醚和 3-溴苯甲醚的电解液中进行 100%过充,均出现一个缓慢上升的电压平台,说明它们均具备良好的耐过充能力. 这

与 5 V 截止电压过充测试中出现电压平台的原因一致. 同时, 各种添加剂耐过充的次数相差较大, 2-溴苯甲醚表现相对较好, 苯甲醚其次. 我们推测这可能是由于邻位溴基可以一定程度上增加苯环 π 键共轭体系的稳定性, 进而增加分子处于氧化态时的稳定性, 因此增强了添加剂的氧化还原可逆能力; 而间位溴基对苯环体系的影响正好相反, 因此添加剂氧化还原可逆性变差^[9].

2.4 过充前后极片形貌变化

图 4 是 NCM 极片在不同电解液中过充前后的扫描电镜图(SEM)对比. 相对于 NCM 原始极片(如图(a)所示), 采用基础电解液的电池过充后, 极片形貌基本未受影响, 而含有三种添加剂的电池过充后极片表面变得厚实、致密, 似乎有一层膜附着. 我们推测该膜是添加剂的氧化还原反应的不可逆产物逐渐沉积在极片表面所致, 其中含 2-溴苯甲醚的电池因可承受过充的次数最多, 过充时在极片表面生成的吸附物数量也最多, 所以极片表面膜生长得最为致密.

2.5 过充前后阻抗变化

NCM/Li 半电池在不同电解液中的过充前后的阻抗图谱如图 5 所示. 从图中可以看出, 四类电池在过充前阻抗半圆值基本接近; 发生过充后, 含添加剂的电池阻

抗急剧增大, 而使用基础电解液的电池阻抗仅略有增加. 阻抗图谱的中高频区半圆为电荷传递阻抗和电极电解质相界面阻抗^[3]. 含添加剂的电池过充后阻抗半圆值急剧增大, 可能是由于添加剂氧化还原反应产物沉积在极片表面, 从而引起电荷传递阻抗增大. 从 2.4 节中的 SEM 研究结果我们也了解到, 电池发生过充后, 电解液添加剂发生氧化还原反应生成的物质会吸附在正极表面, 这些吸附产物会对离子的迁移、电荷的传递等产生阻碍, 因此造成电池整体阻抗增大. 同时比较过充后的阻抗发现: 电池阻抗从大到小的顺序为 2-溴苯甲醚、苯甲醚、3-溴苯甲醚、基础电解液. 这可能是由于含 2-溴苯甲醚的电池在承受多次的过充后, 极片表面生成了数量最多的吸附产物, 因此电池整体阻抗最大; 而采用基础电解液的电池, 由于并不含任何添加剂成分, 极片表面不受吸附产物影响, 因此阻抗值最小.

2.6 添加剂对 NCM 正极循环性能的影响

为了研究三种添加剂是否会影响电池的正常充放电行为, 我们进一步测试了 NCM/Li 电池在不同电解液中的循环性能(如图 6 所示). 可以看到, 使用基础电解液的电池循环过程中容量发挥稳定, 首次放电容量为 147.90 mAh/g, 80 次循环后容量仍能保持 97.3%. 与之

图 3 NCM/Li 半电池在不同电解液中的 100%过充曲线

Figure 3 100% overcharge curves of NCM/Li cells with and without overcharge protection additives

图4 NCM 极片过充前后的 SEM 图

Figure 4 SEM images of NCM sheets before and after overcharge (a) Before overcharge; (b) E0; (c) E1; (d) E2; (e) E3

图5 NCM/Li 半电池在不同电解液中过充前后的阻抗图谱

Figure 5 Electrochemical impedance plots of NCM/Li cells before and after overcharge

相比, 含三种添加剂的电池首次容量均有所降低, 80 次循环后容量保持率分别为 93.8% (E1), 78.5% (E2) 和 79.8% (E3). 这可能是由于添加剂的加入影响了电解液的电导率. 含苯甲醚的电池循环性能与使用基础电解液的电池基本接近, 而含 2-溴苯甲醚、3-溴苯甲醚的电池在循环过程中性能明显恶化. 这可能是由于苯甲醚在电解液中对正极的成膜性能并无太大影响, 但若引入溴基, 则会一定程度增加正极 SEI 膜的不稳定性. 我们考虑后期在电解液中继续添加合适的成膜添加剂予以改善.

图6 NCM/Li 半电池在不同电解液中的循环性能曲线

Figure 6 Cycle performance of NCM/Li cells with and without additives

3 结论

苯甲醚、2-溴苯甲醚和 3-溴苯甲醚均具有合适的氧化电位和良好的氧化还原特性, 适合作为防过充添加剂应用于锂离子电池中. 2-溴苯甲醚的过充保护作用效果最优, 然而其对 NCM 正极的循环性能影响较大; 苯甲醚的防过充效果仅次于 2-溴苯甲醚, NCM 正极在添加有苯甲醚的电解液中循环性能保持良好. 表明溴基在苯甲醚苯环上的不同位置取代, 与电池的防过充及电化学性能之间有着密切联系. 含上述三种添加剂的电池经过

充后, 会有一部分氧化还原产物吸附在正极表面, 增加电池的整体阻抗, 其中含 2-溴苯甲醚的电池因可承受的过充次数最多, 表现最为明显.

4 实验

4.1 电解液配制和电池装配

实验采用的基础电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6/EC (碳酸乙烯酯)+DEC(碳酸二乙酯)+EMC(碳酸甲乙酯) (体积比 1:1:1), 其中锂盐和溶剂购于天赐高新材料科技有限公司. 实验采用的三种添加剂(苯甲醚, 2-溴苯甲醚, 3-溴苯甲醚)购于安耐吉化学公司, 各添加剂的分子结构如图 7 所示.

图 7 三种防过充添加剂的分子结构式

Figure 7 Molecular structures of overcharge protection additives

实验中所使用的四种电解液成分如表 1 所示.

表 1 不同电解液的组分明细表

Table 1 Composition of electrolytes

编号	组成
E0	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$ (体积比 1:1:1)
E1	E0+ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ anisole
E2	E0+ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2-bromoanisole
E3	E0+ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3-bromoanisole

将 NCM、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按 8:1:1 的质量比混合涂覆于铝箔上制成正极片, 然后使用金属锂负极、Celgard 2400 隔膜和表 1 所示的 4 种有机电解液, 在充满氩气的手套箱中制作成 2025 型 NCM/Li 扣式半电池.

4.2 氧化电位测量

以不锈钢为工作电极、锂金属片为对电极和参比电极, 使用所配制的 4 种电解液, 组装成不锈钢/Li 扣式电池, 在 PAR2273 电化学工作站上进行线性伏安扫描. 扫描电压范围为 0~5.5 V, 扫描速度为 5 mV/s.

4.3 充放电测试

将所组装的 NCM/Li 半电池在武汉蓝电测试仪上进行恒流充放电实验.

5 V 截止电压过充测试: 以 0.2 C 电流在 3~4.3 V 电位区间内充放电 3 次后, 再以 0.1 C 恒流充电至 5 V.

100%过充测试: 以 0.2 C 电流在 3~4.3 V 电位区间内充放电 2~3 次后, 再以 0.1 C 恒流充电至正常充电容量的 2 倍, 然后放电至 3 V, 如此反复进行直至电池电压超过 5 V.

循环性能测试: 以 0.2 C 充放电电流在常温条件下反复循环 80 次.

4.4 阻抗及形貌测试

交流阻抗测试在 PRA2273 电化学工作站上进行, 频率范围为 100 kHz~10 mHz, 扰动信号为 5 mV. NCM/Li 扣式电池做好后用 0.2 C 电流充放循环三次, 测试其过充前阻抗; 电池经 100%过充且电压超过 5 V 后, 立即测量其过充后阻抗.

使用场发射扫描电子显微镜(Nova NanoSEM230)测试 NCM 极片过充前后的表面形貌. 未经充放电的原始 NCM 正极片标为过充前的极片; 在手套箱中拆解经 100%过充且电压超过 5 V 的电池, 取出其中的正极片经 DMC 溶剂洗涤、真空烘干后得到过充后的极片.

References

- [1] Chen, Y. S.; Hu, C. C.; Li, Y. Y. *J. Power Sources* **2008**, *181*, 69.
- [2] Huang, Q.; Yan, M. M.; Jiang, Z. Y. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1. (黄倩, 严曼明, 江志裕, 化学学报, **2008**, *66*, 1.)
- [3] Zhang, Q. Y.; Zhang, Y. T.; Qiu, C. C.; Fu, Y. B.; Ma, X. H. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 1713. (张千玉, 张宇婷, 秋沉沉, 付延鲍, 马晓华, 化学学报, **2009**, *67*, 1713.)
- [4] Kim, Y. R. *US D500840S*, **2005**.
- [5] Abraham, K. M. *US 4857423*, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, 1306003].
- [6] Weng, W.; Zhang, Z.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A.; Amine, K. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1530.
- [7] Ren, C. Y.; Lu, H.; Jia, M.; Zhang, Z. A.; Lai, Y. Q.; Li, J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 2091. (任春燕, 卢海, 贾明, 张治安, 赖延清, 李劫, 物理化学学报, **2012**, *28*, 2091.)
- [8] Wang, R. L.; Buhrmester, C.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A445.
- [9] Adachi, M.; Tanaka, K.; Sekai, K. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1256.

(Cheng, B.; Lu, Z.)