

• 研究通讯 •

## 4-溴苯甲醚用作锂离子电池过充保护添加剂的研究

张千玉 张宇婷 秋沉沉 付延鲍\* 马晓华\*

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

**摘要** 通过在锂离子电池电解液中添加 4-溴苯甲醚(4-Bromoanisole, 简称 4BA)来提高锂离子电池的过充保护能力. 对电池分别进行了过充实验、循环伏安扫描、红外光谱分析、交流阻抗和容量特性测试, 实验结果表明, 在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DMC}$ (质量比 1/1/1)中添加 5% 的 4BA(质量分数)时, 当外加电压为 4.4 V(相对于  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )时, 4BA 开始发生电聚合反应且生成高分子聚合物膜, 使电池内阻增大而阻止电压的升高, 从而使电池处于比较安全的状态. 该体系正常充放电过程中, 添加 5% 的 4BA 对电池容量特性基本没有影响, 4BA 的防过充机理为阻断机理.

**关键词** 锂离子电池; 过充保护; 添加剂; 4-溴苯甲醚

## 4-Bromoanisole as a New Overcharge Protection Additive of Lithium-ion Batteries

Zhang, Qianyu Zhang, Yuting Qiu, Chenchen Fu, Yanbao\* Ma, Xiaohua\*

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** In order to improve the ability of overcharge protection, 4BA was added as a novel electropolymerizable additive to the electrolyte of lithium-ion batteries. Proved by overcharge of batteries, cyclic voltammetry, infrared spectra, AC impedance tests, and discharge capacity measurements in this research, the overcharge protection ability of this novel additive was confirmed. When the external potential was 4.4 V, 4BA (5% by mass) in the system of electrolyte  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DMC}$  (1/1/1, *m/m/m*) started to electrochemically polymerize and produced a layer of polymer film, which increased the internal resistance and prevented the voltage from dramatically rising up. Therefore, the lithium-ion batteries can be much safer. During the normal charge-discharge processes of the battery system, the addition of the proper weight percentage of 4BA does not have negative effect on the capacity of lithium-ion batteries, and the mechanism of overcharge protection is an interdiction mechanism.

**Keywords** lithium-ion battery; overcharge protection; additive; 4-bromoanisole

锂离子电池作为便携式电器的电源已经得到了广泛的应用, 安全性已成为制约锂离子电池发展的关键问题. 电池发生过充电时, 电池内部的热积累极易导致热失控, 甚至引起电池的燃烧和爆炸<sup>[1]</sup>. 为了解决过充电问题, 人们通常在电解液中加入添加剂, 利用其氧化还原电位<sup>[2]</sup>或电聚合电位<sup>[3]</sup>来控制电池的电压, 常见的电聚合过充保护添加剂有联苯<sup>[4]</sup>、环己基苯<sup>[5]</sup>、二甲苯<sup>[6]</sup>

等. 本文首次选用 4BA 作为锂离子电池的新型电聚合添加剂, 并对其过充保护作用效果和机理以及对电池循环性能的影响进行了深入研究.

### 1 实验

#### 1.1 试剂和仪器

4BA (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltds.

\* E-mail: xhma@fudan.edu.cn; yanbaofu@fudan.edu.cn

Received March 20, 2009; revised May 5, 2009; accepted May 15, 2009.

上海市重点学科建设项目(No. B113)资助.

Shanghai); 电解液  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC} + \text{DMC}$  (质量比 1 : 1 : 1, 下同) (Guangzhou Tinci High-Tech Materials Co., Ltd);  $\text{LiCoO}_2$  (浙江余姚金和实业有限公司); 乙炔黑. 恒流充放电电池测试系统 (武汉蓝电电子有限公司); Solartron SI 1287 电化学界面分析仪.

## 1.2 模拟电池制备

正极片中  $m(\text{钴酸锂}) : m(\text{乙炔黑}) : m(\text{聚偏氟乙烯}) = 85 : 7 : 8$ , 金属锂作负极, Celgard 2400 聚丙烯微孔膜, 在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC} + \text{DMC}$  中添加质量含量为 0%, 1%, 3%, 5% 和 7% 的 4BA 作为实验用电解质, 在充氩气的手套箱中装配成 2016 扣式锂离子电池  $\text{Li}/\text{LiCoO}_2$ .

## 1.3 氧化电位测试

采用三电极体系, 以镍电极为研究电极, 锂片为对电极和参比电极, 对加入 10% 4BA 的电解液进行了循环伏安扫描. 扫描电压范围为 2.7~5 V, 扫描速率为  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 对反应后镍片上的产物进行红外光谱分析, 所用仪器为 Nicolet 560 型 FTIR 红外光谱仪.

## 1.4 过充电实验

将制备好的模拟电池  $\text{Li}/\text{LiCoO}_2$  进行恒流过充电实验, 测试程序和过程由电脑 (PC 机) 控制. 该半电池先以 0.2 C 在 2.7 和 4.2 V 间充放电两次, 待性能稳定后, 再以相同的倍率充电至 5 V. 同时, 充放电前后分别对空白电池和加有 5% 添加剂的电池进行交流阻抗测试.

## 1.5 电化学测试

在 Solartron SI 1287 电化学工作站上对空白电池和电解液中 4BA 质量分数为 5% 的  $\text{Li}/\text{LiCoO}_2$  电池进行首次循环伏安扫描, 测试程序和过程由 PC 机控制. 电池的工作电极为上面制得的正极片, 锂片为对电极, 扫描速率为  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 循环伏安扫描电压范围为 2.7~5 V.

## 1.6 循环性能测试

为了检测添加剂对锂离子电池循环性能的影响, 以 0.2 C 的倍率对制备的模拟电池在 2.7 和 4.2 V 电压范围内进行恒流充放电循环 50 次.

# 2 结果与讨论

## 2.1 循环伏安行为研究

图 1 为添加剂为 10% 时, 三管电极的首次循环伏安曲线, 扫描速度为  $0.1 \text{ mV/s}$ . 由图 1 可以看出, 在 4.4 V 附近出现一个明显的氧化峰, 而在回扫过程中无还原峰, 该氧化电聚合为不可逆反应. 首次循环伏安扫描后在镍电极上有一层黑色物质生成, 说明 4BA 在 4.4 V 附

近发生了电聚合反应生成聚对溴苯甲醚.

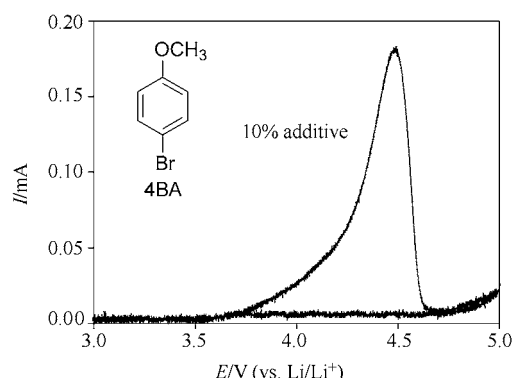


图 1 4BA 质量分数为 5% 时镍电极的首次循环伏安曲线  
Figure 1 Initial CV curve of Ni electrode with 5 wt% 4-bromoanisole

对 4 V 级锂离子电池来说, 充电结束时阴极电位一般为 4.2 V, 电解液的分解电位为 5 V, 为了避免电解液的分解和充分利用正极的容量, 添加剂单体的聚合电位应该位于 4.2~5 V 之间. 因此, 4BA 的氧化电位满足了作为锂离子电池过充保护添加剂的要求.

## 2.2 过充保护行为研究

采用恒流充放电实验来研究不同 4BA 含量对扣式半电池的过充保护行为, 充放电曲线如图 2 所示.

从图 2 中可以看出, 在正常充放电过程中, 即以 0.2 C 电流对含不同质量百分比 4BA 的半电池在 2.7 和 4.2 V 范围内充放电时, 电池的  $U-t$  曲线非常一致, 基本没有太大区别. 表明 4BA 添加剂在 4.2 V 正常充放电范围内并不影响锂离子在正负极间的嵌入和脱嵌, 添加剂也不会发生反应. 但当外加电压大于正常充放电的最高电压 (4.2 V) 时, 电池的  $U-t$  曲线开始出现了变化. 从图 2a 中可以看出,  $\text{Li}/\text{LiCoO}_2$  空白电池在过充时电压快速上升至 5 V. 相比之下, 电解液中含 1% 和 3% 添加剂的模拟电池的曲线 b 和 c 上升就比较缓慢些, 尽管最后也会达到 5 V. 随着添加剂含量的增多, 电池在过充条件下升至 5 V 所需要的时间会越来越长. 当添加剂含量比例为 5% 时, 电压在达到 4.4 V 后不再上升, 随后会出现一个很长的平台. 由图 2e 可以看出, 这个平台十分明显. 这是因为 4BA 在 4.4 V 开始在正极上发生电聚合反应而形成绝缘聚合物膜, 随着反应的进行, 生成的聚合物不断增加且覆盖在正极和隔膜表面, 不仅阻断了电荷的转移, 而且使电池内阻增大, 从而抑制了电压的升高, 改善了电池的安全性.

由图 2b~2e 可见, 当添加 4BA 的质量比小于 5% 时, 虽然能起到一定的过充保护作用, 但如果长时间过充仍然可能会导致电池的爆炸. 这是因为加入 4BA 的

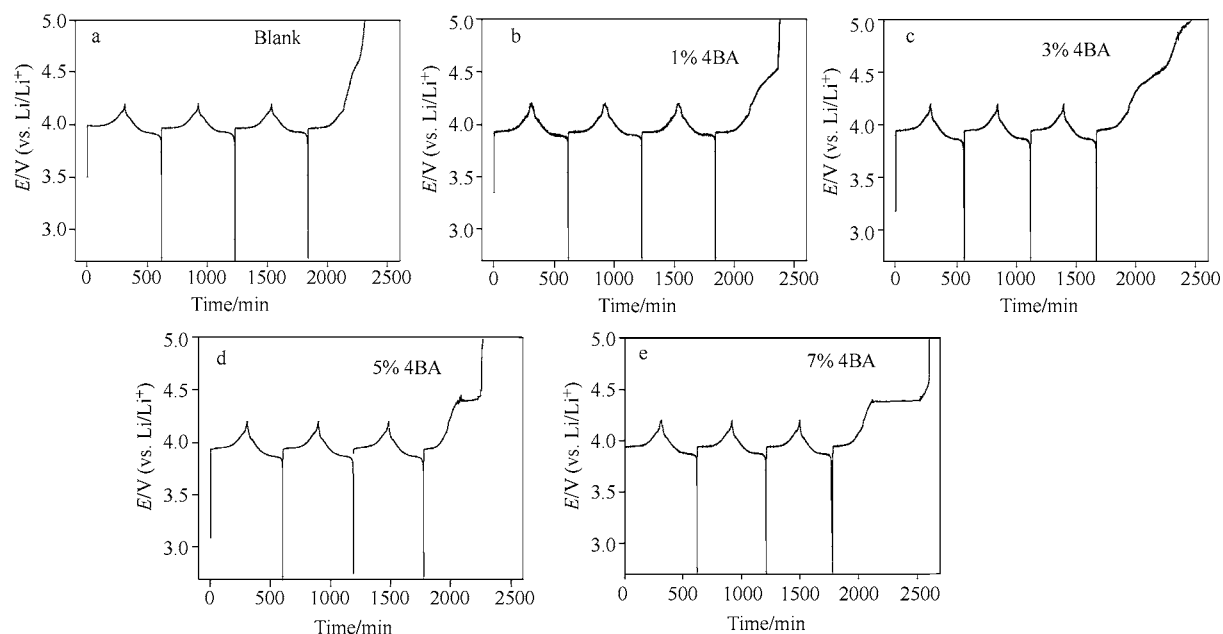


图2 (a)空白及添加质量分数为(b) 1%, (c) 3%, (d) 5%和(e) 7%的 Li/LiCoO<sub>2</sub> 锂离子电池在正常充放电和过充情况下的电压-时间曲线

Figure 2 Voltage-time curves of Li/LiCoO<sub>2</sub> lithium-ion batteries containing electrolytes: (a) without 4BA, (b) with 1 wt%, (c) with 3 wt%, (d) 5 wt% and (e) 7 wt% 4BA at normal charge-discharge and overcharge conditions

含量过少, 不足以阻止电解液的氧化, 电解液氧化发出大量的热导致电池热量失控而发生爆炸. 只有电解液含 4BA 的量大于或等于 5%时, 4BA 才能对电池起到很好的过充保护效果.

### 2.3 电化学性能测试

将空白电池与添加 5%的 4BA 的电池在 2.7~5 V 的电压范围内进行循环伏安扫描的图像进行对比, 结果如图 3 所示.

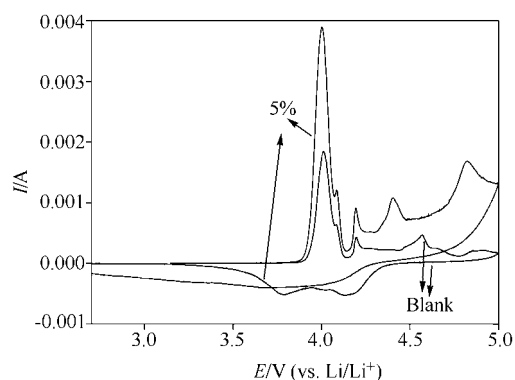


图3 Li/LiCoO<sub>2</sub> 半电池首次循环伏安曲线

Figure 3 CVs of Li/LiCoO<sub>2</sub> half-cell during the first cycle

通过考察 Li/LiCoO<sub>2</sub> 半电池的循环伏安特性, 我们可以进一步解释 4BA 对扣式锂离子电池的过充保护行为. 如图 3 所示, 电解质中不含 4BA 时, 充电时的

CV 曲线在 3.8~4.3 V 间的峰是锂离子从正极脱嵌的峰, 对应于正极的满充过程, 反应为:  $\text{LiCoO}_2 = \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 + 0.5\text{Li}^+ + 0.5\text{e}^-$ ; 在 4.5~4.7 V 还存在着一个峰值约在 4.6 V 的峰, 它是正极过充过程的体现. 在过充时发生了如下反应:  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 = \text{CoO}_2 + 0.5\text{Li}^+ + 0.5\text{e}^-$ , CoO<sub>2</sub> 相当活泼, 可使电解质的溶剂 EC, DEC, DMC 被氧化分解, 放出大量的热和气体, 致使电池升温胀气, 引起巨大的安全隐患. 放电时, 空白电池的 CV 曲线在 3.7~4.2 V 之间出现典型的两对峰对应于充电时 3.8~4.2 V 间的峰的可逆峰. 通过对图 3 中的两曲线比较发现, 4.2 V 之前电池的循环伏安曲线几乎完全一样, 表明在正常充放电范围内, 4BA 没有对 Li/LiCoO<sub>2</sub> 产生明显的不利影响. 但是当电位升高至 5 V 时, 两者最大的不同是前者在 4.4 V 出现了一个明显的峰. 这个峰反映的是聚合物单体 4BA 发生电聚合反应, 即在正极过量脱锂之前 4BA 先发生反应生成绝缘聚合物膜而造成电池内阻增大, 大大延缓了电压达到正极过量脱锂电压的时间, 使电池避免了因一系列反应而造成的放气、放热或者爆炸, 起到了保护电池的作用, 这为图 2d, 2e 中的过充保护行为的解释提供了有力的证据.

### 2.4 过充保护机理研究

目前对苯环化合物作为锂离子电池电聚合过充保护添加剂的作用机理存在以下两种解释:

(1) 自放电机理<sup>[6]</sup>: 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<sup>[7]</sup>: 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,生成高分子聚合物,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 交流阻抗分析

从图 4 可以看出,四条曲线都是由位于中高频区的半圆和低频区的斜线组成.阻抗谱在高频区与实轴的交点为电解质阻抗,中高频区半圆为电荷传递反应阻抗和电极电解质相界面阻抗,而低频区的斜线为锂离子在电极活性物质中传递的阻抗.从图 4 可以明显看出,过充前,含添加剂的电池的内阻与空白电池相比略有增加.过充后,含添加剂的电池的阻抗变化很大,基本上为空白电池阻抗的两倍.由此可见,添加 4BA 的电池在过充时内阻迅速增大,阻断了过充电的进一步进行,从而使电池处于安全状态.

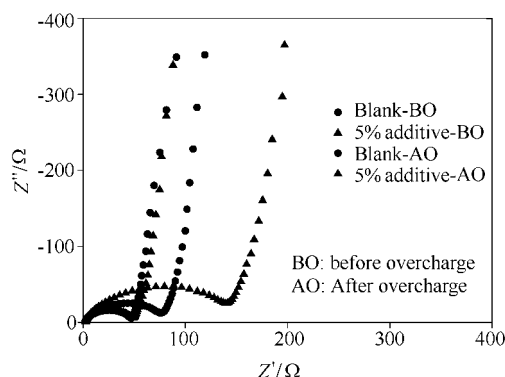


图 4 空白及添加剂含量为质量分数 5% 的 Li/LiCoO<sub>2</sub> 电池过充前后的交流阻抗图

Figure 4 AC Impedance spectra of Li/LiCoO<sub>2</sub> cells without and with 5 wt% additive before and after overcharge test

#### 2.4.2 红外光谱分析

图 5 为电解液中添加 10% 4BA 的三管电极过充后工作电极表面电聚合产物的红外光谱.由图 5 可知,3000 cm<sup>-1</sup> 左右有吸收,说明有饱和的 C—H 存在.由 1433 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰,进一步证明有—CH<sub>3</sub> 基团存在.1046 cm<sup>-1</sup> 的峰对应 C—O—C 基团,1623, 1492 和 1152 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰说明有苯环存在,根据 850 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收带可判断该苯环为对位取代.工作电极电聚合产物的红外光谱分析表明:由于 4BA 单体发生电聚合,在工作电极表面生成的黑色物质为 4BA 高分子聚合物,使电池内阻迅速增大,从而使电池处于安全状态.在实验过程中还发现,在三管电极内有气体产生,使三个电极的液面高度发生变化.综上所述,4BA 的防过充机理

为阻断机理,聚合机理反应式如图 6 所示.

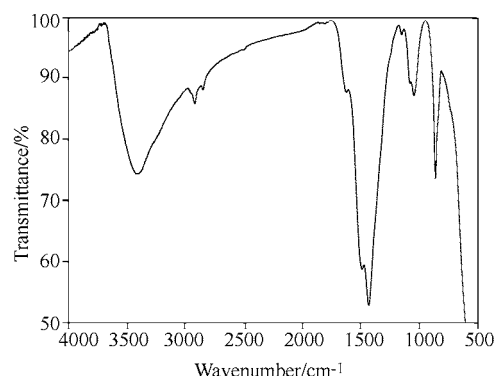


图 5 4BA 电聚合产物的红外光谱

Figure 5 Infrared spectra of the electropolymerization product of 4BA

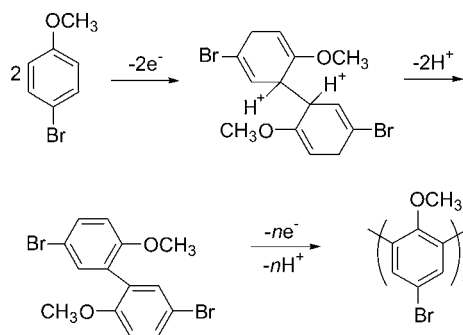


图 6 4BA 去氢电聚合机理

Figure 6 Proposed mechanism of anodic electro-polymerization of 4BA

#### 2.5 4BA 对电池循环性能的影响

图 7 显示了添加不同含量的 4BA 对 Li/LiCoO<sub>2</sub> 电池循环性能的影响.从图 7a, 7b 中可以看出,当 4BA 含量小于等于 5% 时,同空白电池相比,添加 4BA 的电池的放电比容量变化不是太大.其中,空白电池和 4BA 质量分数为 1%, 3%, 5% 的电池循环 100 次后的容量保持率分别为 98.5%, 98.1%, 97.8%, 97.9%.同时,其循环效率与空白电池相比甚至略有提高.当 4BA 含量为 7% 时,电池的放电比容量和首次循环效率下降比较明显,从而说明较高比例的 4BA 对电池的循环性能有一定的负面影响.

### 3 结论

(1) 4BA 可在 4.4 V 发生电聚合反应,在电池正极表面生成绝缘的高分子聚合物膜,并扩散在正极与隔膜之间,使电池内阻增大,抑制了电压的升高,从而实现了过充电保护.

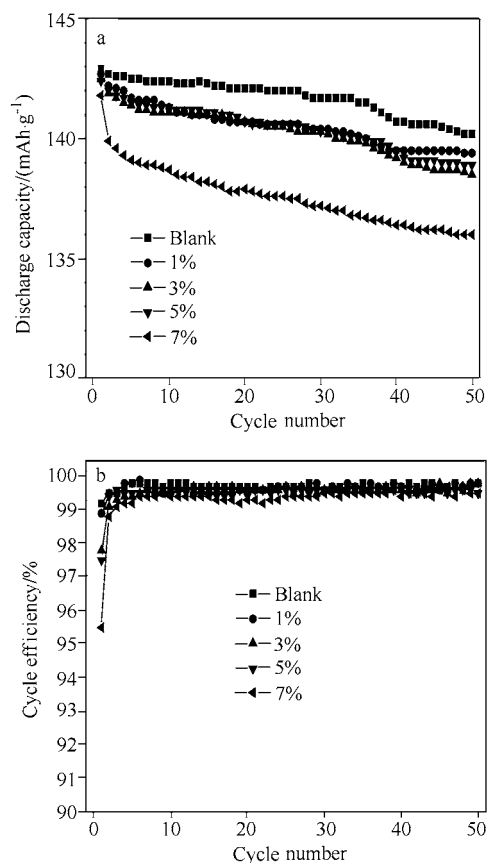


图 7 4BA 对锂离子电池循环性能的影响

Figure 7 Effects of 4BA on cycle performance of lithium-ion batteries

(2) 4BA 的防过充机理为去氢电聚合阻断机理, 发生过充时, 4BA 单体发生去氢电聚合生成聚对溴苯甲醚, 并产生氢气, 使电池内阻增大, 阻止电池的热失控发生, 从而提高了电池的防过充性能。

(3) 当 4BA 质量分数大于或等于 5% 时, 可对锂离子电池起到很好的过充保护效果。但添加量超过 5% 时, 电池的循环性能变差。而电解液中添加 4BA 的量为 5% 时, 对电池的循环性能基本没有影响。因此, 4BA 的最适宜的添加量为 5%。

## References

- 1 Huang, Q.; Yan, M.-M.; Jiang, Z.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66, 1 (in Chinese).  
(黄倩, 严曼明, 江志裕, 化学学报, **2008**, 66, 1.)
- 2 Lee, Y.-G.; Jaephil, C. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 7404.
- 3 He, Y.-B.; Liu, Q.; Tang, Z.-Y.; Chen, Y.-H.; Song, Q.-S. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 3534.
- 4 Zhang, Y.; Zhang, A.-Q.; Gui, Y.-H.; Wang, L.-Z.; Wu, X.-B.; Zhang, C.-F.; Zhang, P. *J. Power Sources* **2008**, 185, 492.
- 5 Xu, M.-Q.; Xing, L.-D.; Li, W.-S.; Zuo, X.-X.; Shu, D.; Li, G.-L. *J. Power Sources* **2008**, 184, 427.
- 6 Zhang, Q.-Y.; Qiu, C.-C.; Zhang, Y.-T.; Fu, Y.-B.; Ma, X.-H. *Chin. J. Chem.* **2009**, 27, 1459.
- 7 Zhang, S.-S. *J. Power Sources* **2006**, 162, 1379.

(A0903204 Lu, Y.)