

2003-02-28

Application of Biphenyl Electropolymerization for Overcharge Protection in Li-ion Batteries

Li-fen XIAO

Xin-ping AI

Yu-liang CAO

Han-xi YANG

Recommended Citation

Li-fen XIAO, Xin-ping AI, Yu-liang CAO, Han-xi YANG. Application of Biphenyl Electropolymerization for Overcharge Protection in Li-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(1): 23-29.

DOI: 10.61558/2993-074X.1479

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss1/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2003)01-0023-07

联苯用作锂离子电池过充安全保护剂的研究

肖利芬, 艾新平*, 曹余良, 杨汉西

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 以联苯在高电压下的电聚合反应用于锂离子电池过充保护。实验表明, 于电解液中加入的联苯可在 $4.5 \sim 4.75$ V (相对于 Li/Li^+) 下发生氧化电聚合反应, 生成的导电聚合物可使过充的电池自动放电至更安全的充电状态。同时, 电聚合产物使电池内阻升高, 内压增大, 从而提高了与其联用的保护装置的灵敏度。在正常充放电状态下, 联苯的加入基本不影响电池的综合电性能。

关键词: 锂离子电池; 电聚合; 过充保护; 联苯

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

锂离子电池在过充条件下的安全性是使用中倍受人们关注的问题。当锂离子电池过充时, 由于电池电压随极化增大而迅速上升, 势将引发正极活性物质结构的不可逆变化以及电解液的氧化分解, 进而产生大量的气体并放出大量的热, 致使电池内压和温度急剧上升, 难免存在爆炸、燃烧等不安全隐患^[1]。同时, 处于过充状态的炭负极表面也会因金属锂的沉积而降低其安全性。锂离子电池, 特别是其大型动力电池的商业化程度乃至拓展新的应用领域等都取决于它的安全性能, 提高对锂离子电池过充危害的认识并加强其过充保护的研究不容忽视。

为防止电池过充, 通常是使用专用的充电电路来控制锂离子电池的充放电过程。或者在单个电池上装置安全阀, 以提供更大程度的过充保护。例如于电池顶部安装限压开关(即当电池内压超过额定值时开关能自动断路), 同时还于电池内部添加某一添加剂(如 Li_2CO_3 ^[2]等), 这样可当电池因过充, 分解而内压骤增时进行强制排气。此外, 也可采用正温度系数电阻器(PTC)^[3], 其作用是当电池因过充而升温时, 增大电池的内阻, 从而限制过充电电流。虽然这些方法都有一定效果, 但不能彻底解决安全性问题。因此, 建立一种内在的过充保护机制非常必要。

电聚合保护是一种有效的安全保护办法^[4~6]。其原理是在电池内部添加某种聚合物单体分子, 当电池充电到一定电势时, 电聚合反应发生。此时, 由于阴极表面生成的导电聚合物膜造成了电池内部微短路, 可使电池通过自放电至安全状态。若将此种方法与上述安全装置(如内

收稿日期: 2002-11-01

* 通讯联系人, Tel: (86-27) 87873526, Fax: (86-27) 87884476, E-mail: ece2000@263.net

国家高技术研究发展计划(863计划, 项目编号: 2001AA 323030)资助



压限压开关、PTC) 联用, 便不难将锂离子电池所存在的安全隐患降到最低程度。本文选用联苯作锂离子电池过充的电聚合保护剂, 并对其过充安全保护作用进行了研究

1 实 验

微电极循环伏安扫描采用两电极体系, 工作电极是直径为 $100\ \mu\text{m}$ 的铂微盘电极或锰酸锂粉末微电极, 对电极和参比电极均为锂片。锰酸锂粉末微电极的制作是: 先将铂平面微电极顶端腐蚀成小孔, 再将锰酸锂粉末填入小孔即成^[7]。所用仪器为 CHI660A 电化学工作站

(1) 模拟电池: 采用三电极结构。工作电极(正极)制作比例为: m (锰酸锂) : m (乙炔黑) : m (聚四氟乙烯) = 85 : 7 : 8, 多孔镍网为集流体。电极面积 $2\ \text{cm}^2$ 。负极和参比电极均为金属锂片, 电解液为 $1\ \text{mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (1 : 1, m/m), 隔膜为聚丙烯微孔膜 (celgard 2400)。电池装配在干燥的手套箱里进行。

(2) 方型电池: 型号 063048, 以石墨为负极, LiCoO_2 为正极, $1\ \text{mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (1 : 1, m/m) 溶液为电解液, 并按实验方案添加不同浓度的联苯, 该电池的设计容量为 $700\ \text{mAh}$ 。

电池的性能测试由计算机程序控制充放电仪 (深圳新威 BTS-0518001 型电池测试系统) 进行。内阻测试用 HOKI 3555 型电池内阻测试仪。

2 结果与讨论

2.1 电化学行为研究

作为锂离子电池的过充电聚合保护剂, 首先必须具备合适的氧化聚合电位, 图 1 示出在 $1\ \text{mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ 电解液中浓度为 $2.5\ \text{wt}\%$ 的联苯于铂微电极上的第 1 周循环伏安曲

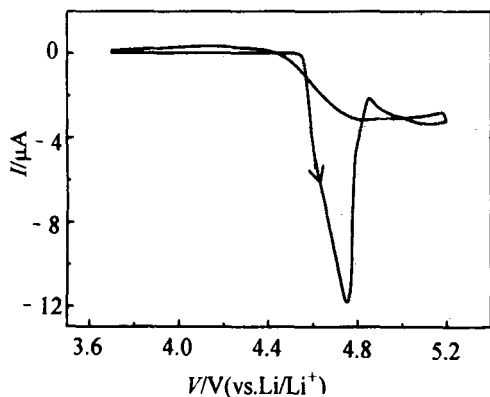


图 1 Pt 微电极在含有 $2.5\ \text{wt}\%$ 联苯的 $1\ \text{mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ 中的 CV 曲线

Fig 1 CV curve obtained with Pt microelectrode in the $1\ \text{mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ electrolyte containing $2.5\ \text{wt}\%$ biphenyl ($v = 10\ \text{mV/s}$)

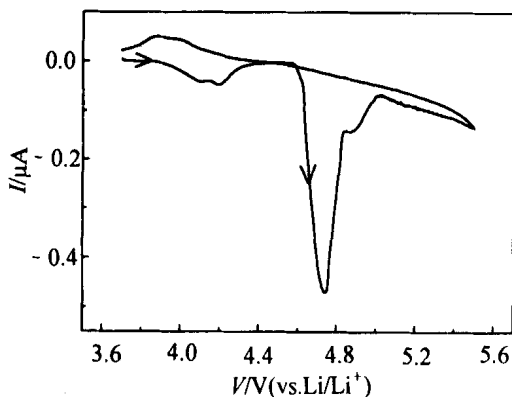


图 2 LiMnO_4 粉末微电极在含有 $2\ \text{wt}\%$ 联苯的 $1\ \text{mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ 中的 CV 曲线

Fig 2 CV curve obtained with LiMnO_4 powder microelectrode in the $1\ \text{mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ electrolyte containing $2\ \text{wt}\%$ biphenyl ($v = 1\ \text{mV/s}$)

线, 扫速 10 mV/s 。由图可见, 铂电极上联苯的电聚合在 4.54 V ($v_s \text{ Li/Li}^+$) 左右开始反应, 峰电位 4.75 V 。图 2 是锰酸锂粉末微电极在溶有 $2 \text{ wt}\%$ 联苯的电解液中第 1 周循环伏安曲线, 扫速 1 mV/s 。图中, 锰酸锂在 $3.7 \sim 4.2 \text{ V}$ 之间清楚地显示出 2 对可逆的锂嵌脱峰。于 4.75 V 附近, 出现 1 个很尖锐的氧化峰, 对照图 1 可知此时的联苯在锰酸锂电极表面发生了快速的电聚合反应, 而回扫过程中, 不出现聚联苯的还原峰, 表明该电聚合应当为不可逆的。

2.2 在模拟电池中的过充保护行为研究

为考察联苯的过充保护行为, 对组装模拟电池进行恒流充放电实验。充放电制度为: 先以 0.42 C 率恒流充一周后, 再以 0.42 C 率充到 4.2 V , 最后以 0.84 C 率恒流过充到 5 V 。图 3 示出该模拟电池充放电曲线, 其中 a 为电解液中未加联苯的电池, b 为电解液中含有 $2 \text{ wt}\%$ 联苯的电池。比较图 3 的 a 和 b 可知, 对正常充放, 两电池表现出基本相同的充放电性能, 可见联苯的存在对锰酸锂电极的嵌锂行为并不产生明显影响。而处于过充状态时, 两者表现出完全不同的电压特征, 即未加联苯的过充 20 min 后电池电压迅速升到 5 V ; 而加有联苯的, 则过充时电池电压于 $4.5 \sim 4.7 \text{ V}$ 出现 1 个平台, 之后, 电压反而逐渐下降。再将电池拆开, 立可发现, 加有联苯的模拟电池, 其正极表面以及隔膜和锂负极上均附有 1 层黑色固态沉积物, 这就是联苯在 $4.5 \text{ V} \sim 4.7 \text{ V}$ 进行电聚合生成的产物。其于反应初始阶段, 聚合产物首先沉积于正极表面, 随着反应进行, 联苯不断从负极迁移到正极聚合, 并在隔膜和阴极界面形成高浓度的聚合物, 且逐渐向负极方向延伸。当反应至一定程度后, 生成的聚合物即在正负极之间形成导电桥, 从而使电池因短路而电压下降。由此可见, 于电解液中加入一定量的联苯, 即可对电池起到过充保护的作用。

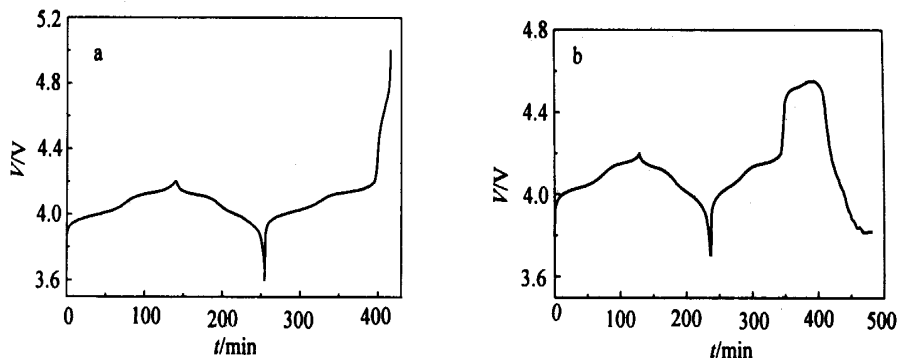


图 3 模拟电池过充电时的电压变化曲线

Fig 3 Voltage curve for the simulated cell during overcharge with addition of 0 (a) and 2 wt% biphenyl (b)

2.3 联苯对实际电池的过充保护行为研究

图 4 为方型电池于过充电时电池电压及内阻变化 (R) 随充电时间的变化曲线。图中 a 为空白, b 为含 $5 \text{ wt}\%$ 联苯的电池。初始电池为满荷电态, 然后以 2 C 率 (1400 mA) 对电池进行过充电。如图所见, 空白电池 (a) 电压随充电时间的增加迅速上升, 而电池内阻则随充电时间

增加逐渐减小,这是由于充电过程中正、负极材料因电导增加内阻减小所致;而添加联苯的电池(b),其过充电电压明显低于空白电池,且在4.68V左右处出现一个电压平台,这与微电极扫描曲线上4.7V的阳极峰,模拟电池充放电曲线上4.5~4.7V的平台一致,由此,可进一步佐证该平台应当对应于联苯正极表面的电聚合反应。图4(b)示出,电池的内阻于过充电初期随时间延长略有下降,但当电压达到平台电位时,内阻又缓慢回升。至平台后期,则急剧增大,这可能是与电聚合产物沉积于阴极和隔膜表面,部分堵塞了锂离子迁移通道,使锂离子的液相传输变得越来越困难有关。

以上实验于22min后停止过充,发现添加联苯的电池发生鼓胀,并且电池表面温度较高,但空白电池鼓胀较小,表面温度也较低。这是因为当联苯电聚合时也伴随产生一定量的氢气,导致电池内压升高。同时,由于电聚合反应使电池内阻增大,更多的电能转化为热量而引起电池温度升高。但对未加联苯的电池,则因在这一过充条件下尚未引起大量电解质的分解,所以其内压和温升程度都相对较小。如将上述过充的电池静置24h后,测得空白电池内阻从52mΩ增至69mΩ,电压仍维持在4.53V左右;而加联苯的电池内阻则从90mΩ增至141mΩ,电压下降至4.47V左右。后者内阻的大幅度增加可能是由于静置时联苯继续进行电聚合,使聚联苯膜变得更为完整致密。对实际电池,因单位面积极片所占有的电解液量较模拟电池少得多,电聚合反应产生的聚联苯量相对较少,不足以穿透隔膜造成短路,从而在其充放电过程中也未能观察到电压随充电时间延长而降低的现象。既然加有联苯的电池在过充电状态下内压和温升增加都较快,为此若将该电池与限压开关或正温系数开关(PCT)联用,则在过充电早期就能达到激活保护装置;而对于空白电池则只有当电解液大量分解时,才能积累到足够的内压和热量激活保护装置,但这时电池已处于极端危险的状态,极易引起爆炸。总而言之,对添加联苯之后的锂离子电池,可增加其保护装置灵敏度,避免出现高危状态,提高了电池的安全性能。

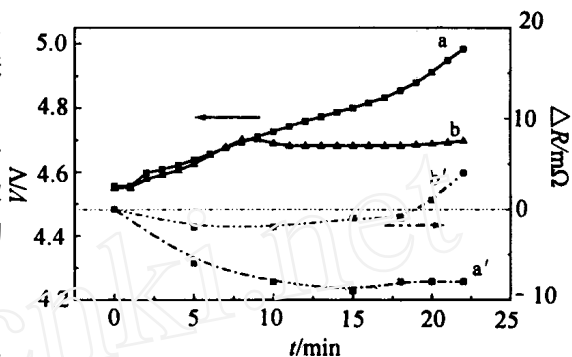


图4 方型电池过充时的电压,内阻(R)随时间变化曲线

Fig 4 Time dependence of the voltage and the internal resistance (R) of prismatic Li-ion battery during overcharge with addition of 0 (a), and 5 w t% biphenyl(b)

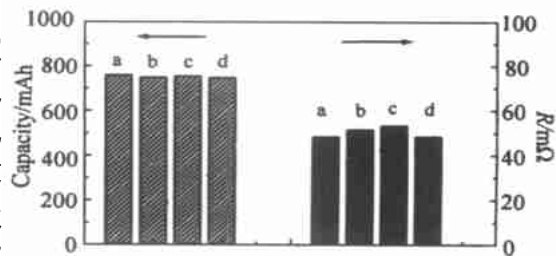


图5 联苯对方型电池容量及内阻的影响

Fig 5 The comparison of capacity and internal resistance for prismatic Li-ion battery with addition of 0 (a), 2 w t% (b), 3 w t% (c), and 5 w t% (d) biphenyl

为进一步比较电池的安全性能,进行了深度过充实验。电池从满荷电态开始以 2 C 率恒流过充一直到达 8 V。通常的锂离子电池,当电压达 5.5 V 以上时,即因电解质快速分解,产生大量的气体和热,致使电池内压和温度急剧上升,极易发生爆炸燃烧,因而,一般称 5.5 V 以上电压是锂离子电池的高危区。实验结果表明,上述不添加联苯的空白电池,多数在过充 30~40 min 后电压即骤升至 5.5~7 V,并发生爆炸或燃烧;而加入联苯的电池,一般在过充 25~30 min 后,因电聚合产生大量的气体使内压增大而将压力阀开启,此时可保持电池电压仍处于 5 V 以下状态。继续过充到 8 V,亦未出现爆炸险象。可见,联苯的加入明显地提高

了电池安全性能

2.4 联苯对方型电池电性能的影响

实验之前,先将方型电池以设定的化成制度充放 3 周,使电池性能稳定。然后,于化成后放电态下测定电池内阻,以及 1 C 率(700 mA h)恒流恒压充放电的容量数据,结果如图 5 所示。由图可知,联苯的存在对电池容量基本无影响,仅内阻略有增加。

图 6 示出添加或未添加联苯的电池以 1 C 率充放电循环时的容量损失率随循环次数变化的关系。如图可见,空白电池(a)循环 50 周容量损失 5.3%,100 周损失 6.6%,而对加有联苯的电池(b, c, d,)其循环容量损失率虽稍大于空白电池,但都保持在 50 周损失 6%~7%,100 周损失 7%~8% 之间。

图 7 示出方型电池充满电后,于室温下贮存 1 个月,其荷电保持率与联苯添加量的关系。如图所示,不论是添加或未添加联苯的电池,经贮存 1 个月后其荷电容量都保持在 90% 左右,联苯的添加并未导致原来电池自放电率的增加。

以上结果表明,联苯对电池正常充放电状态下的高倍率放电容量,内阻,循环性能及自放电率均影响不大,可以作为锂离子电池电解液添加剂。

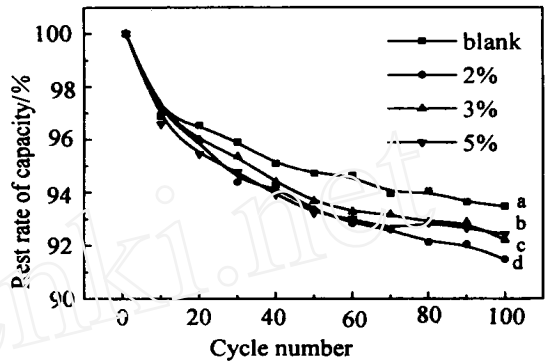


图 6 联苯对方型电池循环性能的影响

Fig. 6 A comparison of cycling performances of prismatic Li-ion battery with addition of 0 (a), 2 wt% (b), 3 wt% (c), and 5 wt% (d) biphenyl

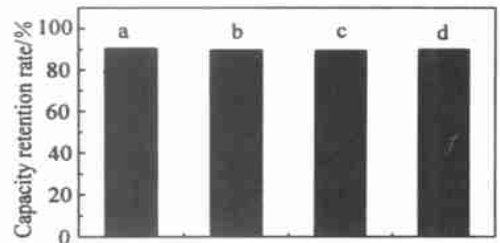


图 7 联苯添加量对方型电池荷电保持率的影响

Fig. 6 The capacity retention rate of prismatic Li-ion battery with addition of 0 (a), 2 wt% (b), 3 wt% (c), and 5 wt% (d) biphenyl

3 结 论

- 1) 联苯可在 $4.5 \sim 4.75 \text{ V}$ 发生电聚合反应, 在电池正极表面形成一层导电聚合物膜, 使电池内阻力增大, 有利于降低充电电流
- 2) 这种电聚合反应可使过充的电池自动放电, 从而使电池处于更安全的状态
- 3) 在过充电状态下, 由于联苯的电聚合反应, 使电池内压和温升提前增大, 提高了与其联用的保护装置的灵敏度, 可使电池处于非危状态, 有效地改善了电池的过充安全性
- 4) 在深度过充状态下, 空白电池极易发生爆炸燃烧, 而加联苯的电池因压力阀提前开启, 使电池始终处于安全状态, 从而提高了电池安全系数
- 5) 在正常充放电状态下, 联苯的加入对方型电池的综合电性能影响甚微

Application of Biphenyl Electropolymerization for Overcharge Protection in Li-ion Batteries

XIAO Lifen, AIXin-ping*, CAO Yu-liang, YANG Han-xi

(College of chemistry & molecular science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The electropolymerization of biphenyl at overcharged positive electrode was investigated for overcharge protection of Li-ion batteries. Biphenyl in electrolyte as an additive can electrochemically polymerize at $4.5 \sim 4.75 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) to form a layer of conductive film on cathode surface. The surface film increases the internal resistance and the gases released during the electropolymerization also increases the internal pressure of the batteries, which therefore enhance the sensitivities of the electrical disconnecting devices. During prolonged overcharge, the growth of the conductive polymer film can create short circuit between the positive and negative electrodes and cause self-discharge of the batteries to a safer state. Furthermore, no severe detrimental effects were observed on the battery performances in normal state of charge-discharge.

Key words: Li-ion battery, Electropolymerization, Overcharge protection, Biphenyl

References:

- [1] Aroora P, White R E, Capacity fade mechanism and side reaction in lithium-ion batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 3 647~ 3 667.
- [2] Shin J S, Han C H, Jung U H, et al Effect of Li_2CO_3 additive on gas generation in lithium-ion batteries [J]. J. Power Sources, 2002, 109: 47~ 52
- [3] Tobishima S, Yamaki J. A consideration of lithium cell safety[J]. J. Power sources, 1999, 81-82: 882~ 886
- [4] Mao, Stanley D. Polymerizable additives for making non-aqueous rechargeable lithium batteries safe after overcharge [P]. United States Patent: 6 074 776, 2000
- [5] Mao. Polymerizable aromatic additives for overcharge protection in non-aqueous rechargeable lithium batteries [P]. United States Patent: 5 879 834, 1999.
- [6] Mao, Sacken V. Aromatic monomer gassing agents for protecting non-aqueous lithium batteries against overcharge [P]. United States Patent: 5 776 627, 1998
- [7] Cha C S, Li C M, Yang H X, et al Powder microelectrodes[J]. J. Electroanalytical Chem., 1994, 368: 47~ 54