

DOI: 10.13208/j.electrochem.151244

Artical ID:1006-3471(2016)03-0271-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(3): 271-277

Http://electrochem.xmu.edu.cn

3,4-乙烯二氧噻吩单体用作锂离子电池 安全性改善添加剂的研究

吉维肖,王凤,钱江锋,曹余良,艾新平*,杨汉西

(化学电源材料与技术湖北省重点实验室,武汉大学化学与分子科学学院,湖北 武汉 430072)

摘要: 安全性是制约锂离子电池向电动汽车领域应用拓展的主要障碍之一. 本工作提出了一种能够有效改善锂离子电池安全性的电解液添加剂 3,4-乙烯二氧噻吩单体(EDOT),研究了 EDOT 在有机电解液中的电氧化聚合行为及其对 LiCoO_2 电极高温热行为和电池安全性、电化学性能的影响. 循环伏安(CV)和透射电镜(TEM)表征结果表明,单体添加剂能够在电池充电过程发生电氧化聚合,在正极表面形成一层聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)导电聚合物膜. 差示扫描量热(DSC)分析结果显示,PEDOT 隔离了电解液与正极表面的直接接触,减少了过热条件下电解液在正极表面的分解放热. 安全性测试结果表明,在电解液中仅添加 0.1%的 EDOT 单体,即可将电池在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 高温热冲击下发生热失控的时间推迟 13.8 min. 电化学性能测试结果表明,聚合产物良好的电子导电性能有效改善正极的电子传导能力,在一定程度上提高电池的倍率性能和循环稳定性,而容量、低温性能等基本不受影响,展示出良好的应用前景.

关键词: 锂离子电池;安全性添加剂;电氧化聚合;导电聚合物;3,4-乙烯二氧噻吩

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池高的比能量和优异的循环性能使之成为现阶段电动汽车用动力电池的理想选择^[1-3]. 然而,近年来不断发生的电动汽车焚毁事故加大了人们对锂离子电池安全性的担忧,制约了大容量锂离子动力电池的发展和规模化应用. 研究表明,过充电、内外部短路、强制高倍率放电等容易引起电池内部温度异常升高的情况,均可以引发锂离子电池内部潜在的放热副反应,导致热失控^[4],并引起电池发生爆炸、燃烧等不安全行为^[5-6]. 锂离子电池的主要放热副反应包括^[7-8]:碳表面钝化膜(SEI膜)分解后,电解液在失去保护的高活性负极表面的还原,脱锂态正极的热分解,以及电解液在正极表面的热分解等. 其中,电解液在正极表面高活性位点的分解放热是导致电池热失控的主要原因之一.

为尽量避免热失控带来的危害,锂离子电池在实际使用过程中通常需要配置专用的管理系统,以对其电压、电流、温度进行准确监控和管理. 这一方法有效,但并不十分可靠,特别是对于由成

百上千只单体组成的动力电池组来说,其安全防范作用十分有限. 管理系统虽然可以控制和切断通过电池的外部电流,但对电池因内部短路而引起热失控往往无能为力. 而装备在电池壳体上的安全阀虽可以有效避免电池内压过高,防止电池发生爆炸,但并不能阻止电池燃烧. 因为一旦安全阀开启时,以超音速喷出的过热气体与阀壁的摩擦往往足以引燃低闪点的有机电解液. 因此,减小甚至消除危险性副反应的发生、提高锂离子电池的本征安全性对于动力电池的发展尤为重要.

为提高锂离子电池的安全性,一些以温度为响应特征的热失控防范技术相继被提出,如热敏感微球修饰电极^[9]或隔膜^[10]、正温度系数电极^[11-12]、超支化聚合物包覆阴极材料^[13],以及温度敏感电极材料^[14]等. 但这些方法往往涉及复杂的制备过程,或厚的涂层,导致电池比能量的降低,限制了其实际应用.

本工作中,作者报道了一种可以有效改善电池安全性的电解液添加剂 3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)

单体. 由于在电池的首周充电过程中, EDOT 单体能够在阴极表面发生电氧化聚合形成导电聚合物修饰层, 从而隔离电解液与电极表面, 抑制过热状态下电解液在阴极表面的热解放热, 因此, 电池安全性得到有效改善. 为证实添加剂的应用性能, 作者选择热稳定性差的钴酸锂 (LiCoO_2) 为阴极, 研究了 EDOT 单体对其热行为和电化学性能的影响.

1 实验

1.1 EDOT 的电氧化聚合行为研究

在电解液中加入 5% (by mass) 的单体添加剂 3,4-乙烯二氧噻吩 (安耐吉化学). 用循环伏安法测定 EDOT 的电氧化聚合电位, 所用电解液为溶有 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的乙烯碳酸酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 与乙基甲基碳酸酯 (EMC) 的混合溶剂 (体积比 1:1:1, Shinestar Battery), 工作电极为铂电极 (直径约 $100 \mu\text{m}$), 对电极和参比电极均为锂片, 所用仪器为 CHI660 电化学工作站 (上海, 中国). 采用透射电子显微镜 (TEM, JEOL, EM-2010-FEF) 观察 LiCoO_2 表面修饰的聚 (3,4-乙烯二氧噻吩) 膜 (PEDOT). 采用傅里叶变换红外光谱 (NICOLET A-VATAR360) 分析电氧化聚合产物的组成. 利用四探针法 (RTS-8) 测定并比较单体添加剂聚合前后钴酸锂阴极的电子电导率.

1.2 电极的热稳定性测试

采用 DSC Q200 测试了电聚合包覆的 PEDOT 对 LiCoO_2 阴极热稳定性的影响. 具体过程为: 将添加和未添加 EDOT 单体的满荷电态电池在充满氩气气氛的手套箱中拆解, 从 Al 集流体上刮下阴极材料并密封于不锈钢坩埚中, 然后进行热分析. 测试条件为: 在 N_2 气氛下, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率, 从常温 25°C 升温至 450°C .

1.3 EDOT 单体添加剂的应用性能研究

采用溶有 0.1% (by mass) 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 /EC-DMC-EMC (体积比 1:1:1) 电解液装配软包电池, 用于电池电化学性能测试和安全性能测试. 软包电池由宁德新能源科技有限公司提供 (宁德, 中国), 其正极为 LiCoO_2 、负极为石墨, 标称容量为 $3410 \text{ mA} \cdot \text{h}$, 外形尺寸为 42 mm (宽) $\times 34 \text{ mm}$ (厚) $\times 50 \text{ mm}$ (高). 电极的设计参数如表 1 所示.

电池的性能测试在程序控制的充放电仪 (BTS-5V6A, 深圳, 中国) 上进行, 充放电电压范围为 $3 \text{ V} \sim 4.3 \text{ V}$.

1.4 电池安全性能测试

表 1 LiCoO_2 /石墨软包电池设计参数

Tab. 1 Design parameters for LiCoO_2 /graphite full pouch cells

Design parameter	Anode	Cathode
Active material	Graphite	LiCoO_2
Design capacity/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	360	170
Loading/%	97.70	96.70
Coating weight/ $(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2})$	10.65	20.12
Density/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.65	4.1

在过充电与热冲击实验中, 使用多路测温仪 (LR8431-30 memory hilogger 型, 日本) 记录温度和电压随时间的变化, 通过将热电偶探头固定于待测电池的表从来实时监测电池温度. 过充电实验在防爆箱内进行, 具体流程为: 以 0.5C 恒电流放电至 3.0 V , 再以 0.4C 恒电流充电至 10 V , 恒压 2 h 后结束. 热冲击实验则是将满荷电态的电池放入恒温箱 (LJ103-2, 东莞, 中国) 中, 以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 150°C , 恒温 1 h .

2 结果与讨论

2.1 EDOT 单体的电氧化聚合行为

作者以 Pt 微电极为工作电极, 采用循环伏安扫描法考察了 EDOT 的电氧化聚合行为, 结果如图 1A 所示. 从 CV 图中可以看到, 在 3.95 V (vs. $\text{Li}^{+/0}$) 处出现明显氧化峰, 说明 EDOT 单体在 Pt 电极表面发生了聚合沉积. 由于聚合生成的 PEDOT 为导电聚合物, 具有可逆电化学氧化掺杂-脱掺杂特性, 因此, 峰电流随扫描周数的增加而迅速增大. 考虑到其 3.95 V 的氧化峰电位正好处于 LiCoO_2 电极的充电电压范围内, 由此作者认为, EDOT 单体在电池首次化成过程中可以在正极表面发生电氧化聚合, 形成聚合物修饰层. TEM 表征结果证实了这一推测. 图 1B 给出了 LiCoO_2 电极在含有 EDOT 添加剂的电解液中充放电后的 TEM 照片. 由图可见, 一层均匀而致密的薄膜成功地包覆于 LiCoO_2 颗粒表面, 其厚度约为 15 nm . 为证实表面薄膜的组成, 且排除电极中粘结剂、导电剂以及 LiCoO_2 等对表征结果的影响, 作者采用空白铝箔为正极、锂片为负极、含有 EDOT 添加剂的电解液组装了实验扣式电池, 并利用傅里叶变换红外光谱分析了电池恒流充电至 4.3 V 后, 铝箔集流体表面的产物成分. 在此过程中, 为避免残留电解液的影响, 作者将正极从电池中拆解取出后, 用低沸点的碳

酸二甲酯(DMC)溶剂洗涤数次,并晾干.从图 1C 中可以看到,1185 cm^{-1} 处出现代表 $\text{C}=\text{C}$ 环的特征振动峰,929 cm^{-1} 和 830 cm^{-1} 处出现归属于 $\text{C}-\text{S}$ 键的特征振动峰,而 1513 cm^{-1} 和 1330 cm^{-1} 处出现的两个峰则代表聚合物的氧化掺杂,即(*p*-掺杂).上述结果进一步证实,充电过程中电极表面的生成产物确实为掺杂态的 PEDOT.

作者选择噻吩类衍生物单体为添加剂,主要基于以下考虑:1) 噻吩类衍生物具有较低的氧化电位.可以通过电化学氧化聚合在正极表面原位形成聚合物膜,方法简单易行;2) 其氧化聚合产物为导电聚合物,具有可逆氧化掺杂-脱杂特性,作为正极修饰层可以贡献一定的电化学容量;3) 聚合产物在室温下具有 0.02 ~ 370 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电子电导率^[15],可以改善正极的导电性,提高电池倍率性能,而在高温下可以发生热脱杂,表现出正温度系数

效应(PTC),起到抑制电池热失控的作用.此外,利用电氧化聚合来修饰阴极还具有厚度可控的优点.为证实电聚合产物对电极电子导电性的影响,作者采用四探针法测试了钴酸锂正极在添加和未添加 EDOT 单体的电解液中充满电后的导电率.为避免残留电解液对测试结果的影响,作者将电极在手套箱中拆解取出后,用 DMC 清洗数次,并干燥.在图 1D 给出了测试统计结果的平均值.由图 1D 可见,Al 箔、Al/LiCoO₂ 电极和 PEDOT 修饰的 Al/LiCoO₂ 电极的电子电导率分别为 $3.33 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、1.28 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 1.63 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.由此可知,PEDOT 的表面修饰有效提高了 LiCoO₂ 电极的导电率.

2.2 EDOT 对电极热行为的影响

正极在高温下的热行为是影响电池安全性的重要因素.由于正极和电解液在电池中的质量比最高,其自身热分解和催化电解液氧化分解产生

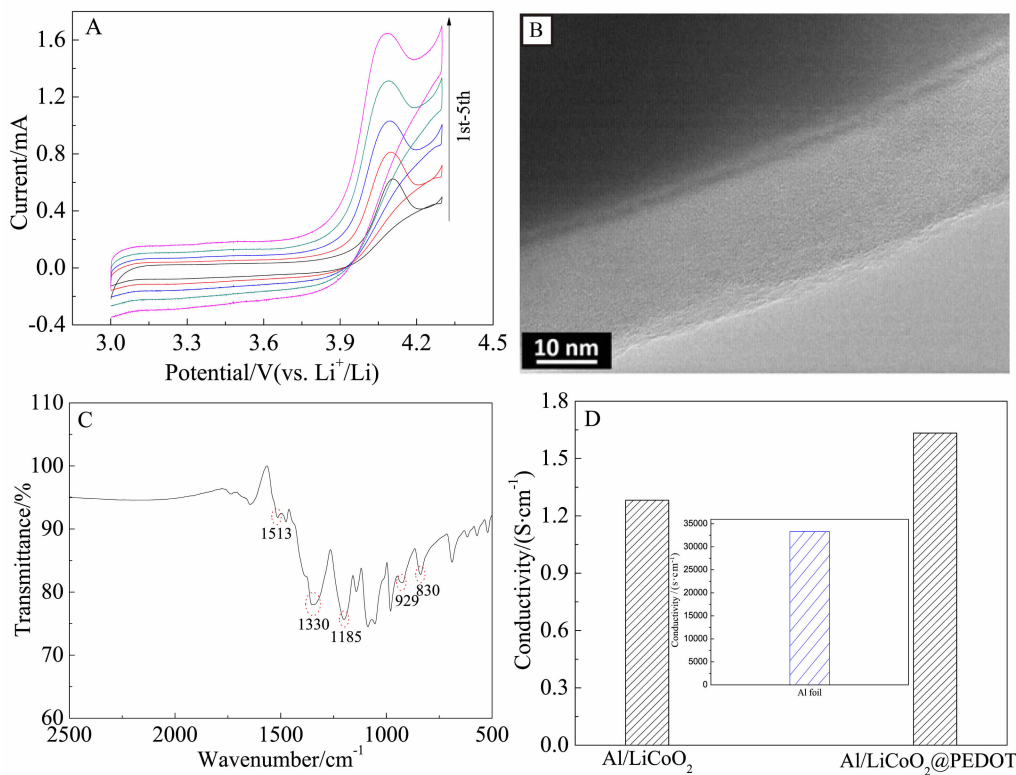


图 1 A. Pt 微电极在溶有 5.0%(by mass)EDOT 的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC-DMC-EMC}$ 电解液中 CV 曲线, 扫速 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; B. LiCoO₂ 电极在含有 EDOT 添加剂的电解液中充放电循环后的 TEM 照片; C. EDOT 单体电聚合产物的傅里叶红外谱图; D. 钴酸锂正极在添加和未添加 EDOT 单体的电解液中充满电后的导电率(插图为 Al 箔的导电率)

Fig. 1 A. CV curves of Pt microelectrode in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC-DMC-EMC}$ electrolyte with 5.0%(by mass) EDOT monomer as an additive at a scan rate of $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; B. TEM image of LiCoO₂ electrode after the charge-discharge process in EDOT-containing electrolyte; C. FTIR spectrum of electro-polymerized PEDOT; D. The electronic conductivities of full charged LiCoO₂ electrodes in electrolytes with and without EDOT monomer (the inset shows the conductivity of Al foil)

的热量积累对热失控的贡献最大,因此,隔离电解液与正极表面的直接接触,抑制电解液在过热状态下的氧化分解,对于改善电池安全性尤为重要.为了考察 EDOT 对正极热行为的影响,作者采用差示扫描量热技术(DSC)比较了 LiCoO_2 正极在添加和未添加 EDOT 单体的电解液中脱锂后的热稳定性,结果如图 2 所示.可以看到, LiCoO_2 电极分别在 254°C 和 300°C 处出现两个放热峰,总反应热为 $-742\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$;而 PEDOT 包覆后的 LiCoO_2 电极的总反应热为 $-552\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,较前者放热量减小约 26%.这一结果说明,PEDOT 的表面包覆和隔离作用能够在一定程度上减小电解液在强氧化性阴极表面的分解放热.

2.3 EDOT 对电池安全性的影响

作者分别考察了过充电与热冲击下 EDOT 添

加剂对电池安全性的影响.在高温热冲击实验中,满荷电态的电池逐渐升温至 150°C 并恒温 1 h.由于此时温度超过隔离膜的熔点而导致电池发生内部短路,没有添加 EDOT 的基组电池电压迅速降为 0 V ,并伴随电池表面温度迅速上升(如图 3A),随后电池发生燃烧.但含有 EDOT 添加剂的软包电池在 150°C 下,较基组电池推迟 13.8 min 燃烧.过充电滥用测试结果(图 3B)显示,在接近 5 V 处出现电压平台,此时电解液发生剧烈分解且阴极完全脱锂;随充电的持续进行,基组电池电压快速上升到 12 V ,随后跌至 0 V (此时隔膜熔融导致内部短路),伴随电池表面温度飙升至 730°C ,电池发生燃烧.虽然加入 EDOT 添加剂的软包电池也发生热失效而燃烧,但其燃烧起始时间存在 7.8 min 的延迟(相当于 5.2%的 SOC).由此可见,在电

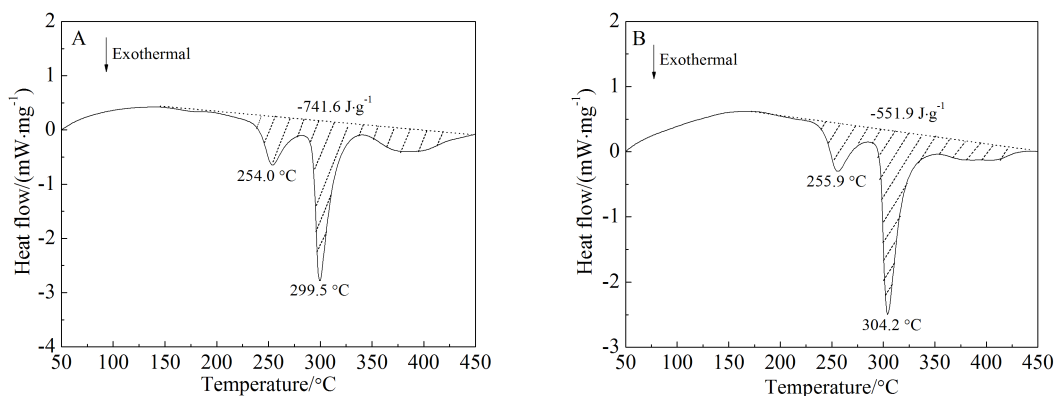


图 2 满荷电态 LiCoO_2 (A)和 LiCoO_2 @PEDOT(B)正极在电解液中的 DSC 热分析图

Fig. 2 Comparison for DSC thermograms of fully delithiated LiCoO_2 electrode (A) and PEDOT-coated LiCoO_2 electrode (B) in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC-DMC-EMC}$ electrolyte

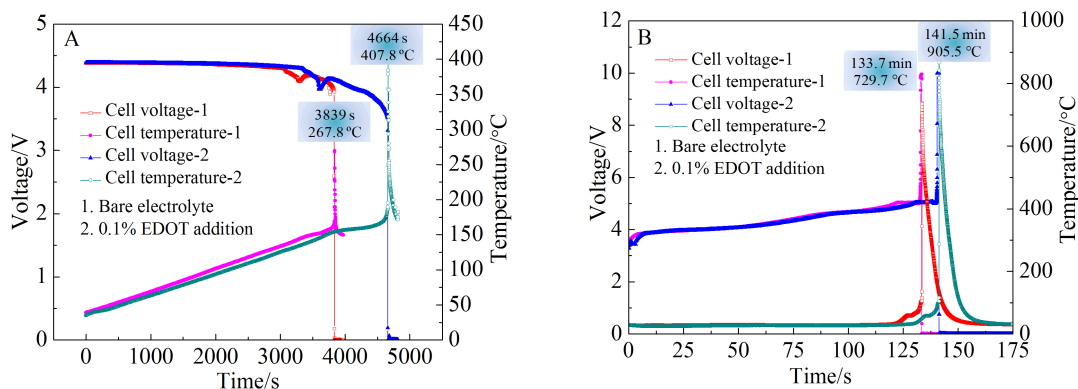


图 3 软包装电池的安全性能测试

A. 热冲击测试;B. 过充电测试

Fig. 3 Safety tests on $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ full pouch cells with and without EDOT additive

A. High temperature impact at 150°C for 1 h; B Abusive overcharge to 10 V

解液中添加极少量的 EDOT,即可有效改善电池在高温热冲击和过充等滥用条件下的安全性.

需要指出的是,EDOT 添加剂并不能完全解决电池的安全性.其主要原因是,PEDOT 的表面包覆仅仅隔离了电极与电解液的直接接触,减少了电解液在高活性阴极表面的热分解放热量,其它放热反应,如电解液在高活性负极表面的还原、脱锂态正极的热分解等依然存在.因此,全面提升电池的安全性需要多个热失控防范技术的联用.

2.4 EDOT 对电池电化学性能的影响

图 4A、B 比较了 LiCoO₂/石墨软包装全电池在添加和未添加 (基组)EDOT 添加剂情况下的循环性能.图中数据显示,在 25 °C 常温下循环 450 周后,基组电池容量保持率为 91.2%,而含有 EDOT 的电池的容量保持率为 92.6%.这一对比结果说明,EDOT 添加剂能在一定程度上改善电池的循环性能,其可能原因是:PEDOT 包覆层在一定程度上隔离了电解液与正极表面的直接接触,减少了副反应的发生.从插图所示的首周充放电曲线来看,两者展现出近乎一致的充放电行为,说明添加剂

的引入并未引起明显的极化.在 45 °C 高温下循环 300 周后,两种电池的容量保持率均为 99.6%,且充放电曲线近乎一致,表明添加剂没有对电池高温循环产生不利影响.图 4C 比较了两种电池的倍率性能,由图可见,EDOT 能有效改善电池的倍率性能.在 5 C 的大倍率下,含有 EDOT 的电池仍可以达到 75%的容量保持率,较基组电池的 69%略高.电池倍率性能的改善应归因于 PEDOT 聚合产物良好的电子导电性,改善了阴极的电子传导能力.

一般来说,锂离子电池的工作温度为-20 ~ 60 °C,因此,电池的低温性能也尤为重要.图 4D 比较了两种电池的低温性能,由图可见,即使在-20 °C 下,以 0.5C 倍率充放电时,含有 EDOT 的电池的容量保持率仍有 59.5%,较基组电池的 58.0%有所提升,这说明添加剂不会对电池的低温性能造成恶化.

3 结 论

作者提出了一种可有效改善锂离子电池安全性的电解液添加剂 3,4-乙烯二氧噻吩单体,研究了

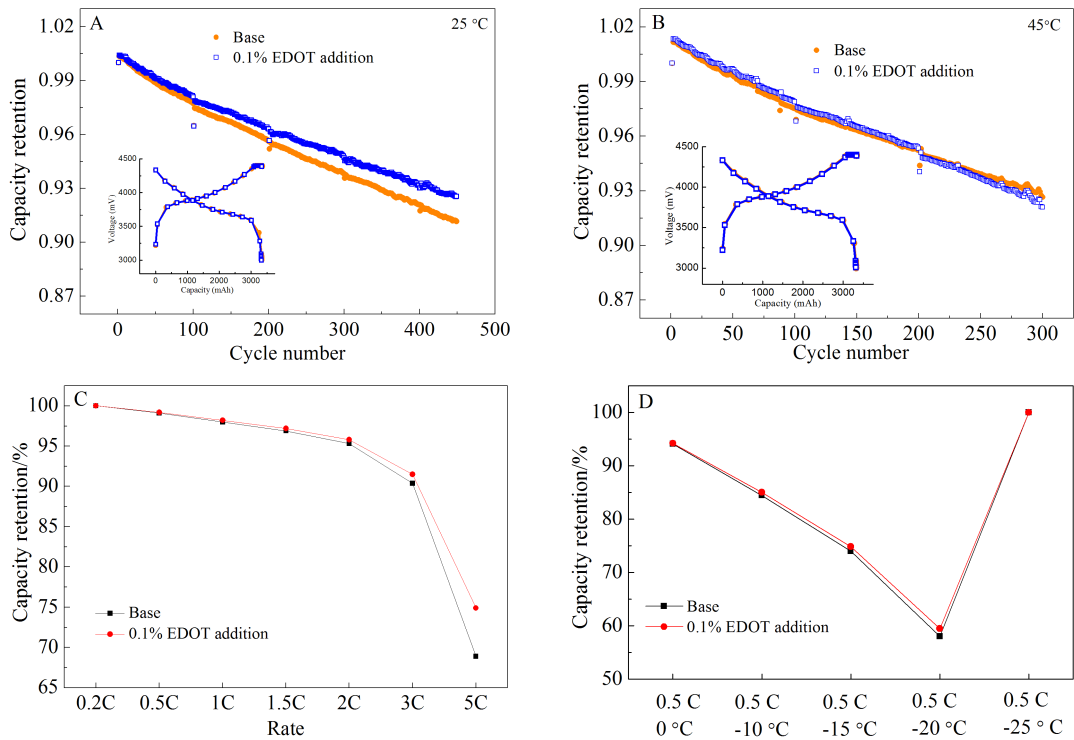


图 4 EDOT 添加剂对软包装电池电化学性能的影响
A. 25 °C 下常温循环性能;B. 45 °C 下高温循环性能;C. 倍率性能;D. 低温性能
Fig. 4 Comparison for electrochemical performance of full pouch cells with and without EDOT monomer additive
A. Cycling performance at 25 °C; B. Cycling performance at 45 °C; C. Rate capability; D. Low temperature performance

其在有机电解液中的电氧化聚合行为,以及对电极高温热行为和电池安全性、电化性能的影响.结果表明,单体添加剂能够在电池充电过程发生电氧化聚合,在正极表面形成一层导电聚合物膜,从而隔离了电解液与正极表面的直接接触,减少了过热条件下电解液在正极表面的分解放热,在一定程度上改善了电池在高温热冲击和过充电等滥用条件下的安全性.同时,聚合产物良好的电子导电性改善了正极的电子传导能力,在一定程度上提高了电池的倍率性能和循环稳定性,而其它电化性能(如容量、低温性能等)基本不受影响.

参考文献(References):

- [1] Crabtree G. Perspective: The energy-storage revolution[J]. Nature, 2015, 526(7575): S92-S92.
- [2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.
- [3] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [4] Lee K T, Jeong S, Cho J. Roles of surface chemistry on safety and electrochemistry in lithium ion batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1161-1170.
- [5] Wang Q S, Ping P, Zhao X J, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 210-224.
- [6] Feng X N, Fang M, He X M, et al. Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry[J]. Journal of Power Sources, 2014, 255: 294-301.
- [7] Yamaki J, Baba Y, Katayama N, et al. Thermal stability of electrolytes with Li_xCoO_2 cathode or lithiated carbon anode[J]. Journal of power sources, 2003, 119: 789-793.
- [8] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 113(1): 81-100.
- [9] Baginska M, Blaiszik B J, Merriman R J, et al. Autonomic shutdown of lithium-ion batteries using thermoresponsive microspheres[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(5): 532-535.
- [10] Ji W X, Jiang B L, Ai F X, et al. Temperature-responsive microspheres-coated separator for thermal shutdown protection of lithium ion batteries[J]. RSC Advances, 2015, 5(1): 172-176.
- [11] Zhong H, Kong C, Zhan H, et al. Safe positive temperature coefficient composite cathode for lithium ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2012, 216: 273-280
- [12] Zhang H Y, Pang J, Ai X P, et al. Poly(3-butylthiophene)-based positive-temperature-coefficient electrodes for safer lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 187, 173-178.
- [13] Lin C C, Wu H C, Pan J P, et al. Investigation on suppressed thermal runaway of Li-ion battery by hyper-branched polymer coated on cathode[J]. Electrochimica Acta, 2013, 101, 11-17.
- [14] Abouimrane A, Odom S A, Tavassol H, et al. 3-Hexylthiophene as a stabilizing additive for high voltage cathodes in lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(2): A268-A271.

3, 4-Ethylenedioxythiophene Monomer as Safety-Enhancing Additive for Lithium Ion Batteries

JI Wei-xiao, WANG Feng, QIAN Jiang-feng, CAO Yu-liang, AI Xin-ping*, YANG Han-xi
(Hubei Key Laboratory of Electrochemical Power Sources, College of Chemistry and Molecular Science,
Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Safety concern is a major obstacle hindering the wide applications of large-capacity lithium ion batteries (LIBs) in electric vehicles. In this paper, a polymerizable monomer of 3, 4-ethylenedioxythiophene (EDOT) was proposed and tested as an electrolyte additive for enhancing the safety of LIBs. The electro-oxidative polymerization behaviors and influence of PEDOT additive on the thermal behavior of LiCoO_2 cathode, as well as the safety performance and electrochemical properties of LiCoO_2 -based LIBs were investigated. The results from cyclic voltammetry (CV) and transmission electron microscope (TEM) characterizations indicated that the monomer additive can be electro-oxidatively polymerized to form a dense and uniform conductive polymer film (PEDOT) on the cathode surface during the first battery charging. The analysis results from differential scanning calorimetry (DSC) demonstrated that the heat released from the thermal decomposition of liquid electrolyte on the cathode surface was significantly reduced by 26% due to the PEDOT barrier layer, which prevents electrolyte from direct contact with highly oxidative cathode. The safety tests revealed that even with a monomer content of only 0.1% (by mass) in liquid electrolyte, the thermal runaway onset time of LiCoO_2 -based pouch full cells could be delayed for 13.8 min under high temperature impact at 150 °C, representing a significantly enhanced safety. In addition, it is also found that the use of EDOT monomer as an electrolyte additive did not produce any negative influence on the normal charge-discharge performance of LIBs, showing a prospect for battery application.

Key words: safety additive; lithium ion battery; electro-oxidative polymerization; conducting polymer; 3, 4-ethylenedioxythiophene monomer