

高比能电池新材料与安全性新技术的研究进展

I. 锂离子电池自激发安全保护机制

艾新平*, 曹余良, 杨汉西

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

摘要: 安全性问题是阻碍大容量和高功率锂离子动力电池应用的关键. 本文以作者课题组近期研究工作为主, 简要介绍了几种旨在提高锂离子电池安全性的自激发安全保护机制, 包括氧化还原穿梭剂、电压敏感隔膜、温度敏感电极、阻燃性电解液, 并分析了这些方法的应用特点.

关键词: 锂离子电池; 安全性; 电压钳制; 阻燃; 温度敏感电极

中图分类号: O646.21; TM911

文献标识码: A

目前, 作为最先进的实用化二次电池体系, 锂离子电池已广泛应用于各种便携式电子产品, 并可能成为未来电动汽车的实用化动力电源. 但对于大容量、高功率的锂离子动力电池, 制约它实际普及使用的关键, 是电池的安全性, 即在各种复杂的运行条件下, 存在突发性爆炸和燃烧的危险.

锂离子电池安全性事故诱因很多, 诸如过充、短路、挤压、振动、碰撞等, 但从发生的机制看, 不外乎电压失控和热失控二者. 一方面, 由于使用有机溶液电解质, 不像水溶液电解质那样能够可逆的分解复合, 因而在过充状态时容易发生不可逆氧化分解, 产生可燃性气体并放出大量热^[1], 导致电池内部温度及压力急剧上升, 引发热失控甚至爆炸. 另一方面, 由于电池内部存在许多可能发生的放热反应, 使用过程中如果出现内外部短路现象必将引起电池内部温升. 一旦内部温度上升至 120 °C 时, 碳阳极表面钝化膜 (即 SEI 膜) 难免发生分解^[2], 失去钝化膜保护的高活性嵌锂碳电极即与有机电解液之间发生剧烈反应, 放出大量可燃性气体和热量, 从而导致电池内部发生燃烧等危险.

以上表明, 要从根本上解决锂离子电池的安全性问题, 需要从防止电池电压失控、热失控并同时发展阻燃性电解液 3 方面着手. 近年来, 本课题

组针对这些问题, 重点开发锂离子电池自激发安全保护机制. 本文将简要介绍有关这一研究方向的主要进展.

1 氧化还原电对穿梭剂

作者前期研究表明, 利用联苯、二甲苯等电聚合短路或断路的电解液添加剂可阻止锂离子电池在过充状态下不安全副反应的发生, 有效地改善了锂离子电池的过充安全性^[3-4]. 尽管这一类添加剂对实际电池使用表现出良好的过充安全保护效果, 但由于其保护方法属“自杀式”的不可逆保护, 一旦启动安全保护, 电池便成废品. 因此, 这样的保护方法实在是“不得以而为之”. 如果能在电池内部建立一种自身电压控制机制, 即经过充保护后又不破坏电池正常使用, 这对大容量动力电池来说肯定更具应用意义. 氧化还原穿梭剂是一种最简单的电压钳制方法.

所谓氧化还原穿梭剂其基本作用原理如图 1 所示: 在电解液中加入一可逆氧化还原电对, 在正常充电电势范围内, 该电对处于稳定的还原态. 一旦充电电压达到它的氧化电势, 电对的还原态就在正极氧化变为氧化态, 生成的氧化态又扩散到负极被还原. 如此往复的氧化还原形成内部循环, 从而使电池电压被钳制在安全范围内, 抑制电压失控.

收稿日期: 2009-11-10, 修订日期: 2009-12-14 通讯作者, Tel: (86-27) 68754526, E-mail: xpai@whu.edu.cn

国家 973 计划 (No. 2009CB220103)、863 计划 (No. 2007AA03Z224), 以及国家自然科学基金 (No. 20773095) 资助

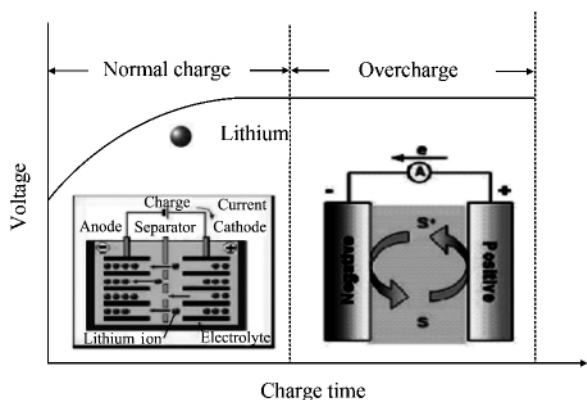


图 1 氧化还原电对穿梭剂的电压钳制作用原理

Fig. 1 Schematic illustration of the working mechanism of redox shuttles

90 年代中期,我们曾开发出几种具有较高电势的氧化-还原电对^[5],如 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ 等,其中后者的钳制电位恰好为 4.2 V,原则上可成为锂离子电池过充保护剂。但是这类分子式量较大,扩散系数小,且在有机电解液中的溶解度较小($20 \sim 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),因而不能提供足够大的钳制电流,在实际电池中起不到明显的过充保护作用。考虑到一些有机芳环类分子氧化还原的高度可逆性,近年来,即将氧化还原电对的研究重点转向甲氧基苯和二甲氧基苯的衍生物分子,包括 1,3,5-三叔丁基-2-甲氧基苯、2,5-二叔丁基-4-二甲氧基苯、卤代二甲氧基苯、4-叔丁基-1,2-二甲氧基苯等。其中 4-叔丁基-1,2-二甲氧基苯(TDB)在有机电解液体系中具有较高的溶解度(可达 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),以及 4.1 V (vs. Li^+/Li) 的氧化电势和高度可逆的氧化还原行为,适合作为磷酸铁锂电池的可逆过充保护^[6]。测试表明,TDB 可为磷酸铁锂电电极提供高达 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的钳制电流,在过充 50% 的条件下可实现大约 100 周的有效电压钳制,而且对电池的正常放电没有明显的不利影响,显示出良好的应用前景。诚然,TDB 电对在长期循环过程中的电化学稳定性还有待提高。这是因为芳环类分子在高电势下容易发生电氧化聚合,导致在一定程度上制约了它的长期循环稳定性。

除了上述这类分子外,作者还探讨了苯胺类分子用作氧化还原电对的可能性。二苯胺磺酸钠是一种广泛使用的高电势氧化还原指示剂,具备作为氧化还原穿梭电对的基本条件,可以尝试将

它用作磷酸铁锂电池的过充保护添加剂。结果表明,当电解液中溶有 5% 的二苯胺后,实际电池的过充电压被钳制在 3.6 V 左右,并可承受高达 3 C 的过充电流^[7]。这一结果为解决锂离子电池过充问题提供了一条途径。同样,在如何提高苯胺类分子的长期循环稳定性方面也遇到了与二甲氧基苯类分子类似的挑战。

2 电压敏感隔膜

电压敏感隔膜^[9]是作者提出的一种可逆过充保护的新方法。其基本思路为:采用具有电化学活性的聚合物作为电池隔膜骨架材料,在电池正常的充放电电压范围内,隔膜中的电活性聚合物处于未掺杂的本征态,乃为电子绝缘体,仅起离子传输作用;但当电池处于过充状态,正极电势上升,电活性聚合物因被氧化而发生 p 型掺杂,变成电子导体,进而造成电池内部电流旁路,此时电池内部即因自发放电而使电压钳制在允许范围;一旦电压降低至活性聚合物的电还原脱掺杂电势时,导电聚合物即因可逆脱掺杂而恢复为绝缘态,隔膜同时恢复其正常功能。利用导电聚合物的这种可逆掺杂-脱掺杂性质可以实现电池自身的可逆过充保护。图 2 示意了电压敏感隔膜的作用原理。

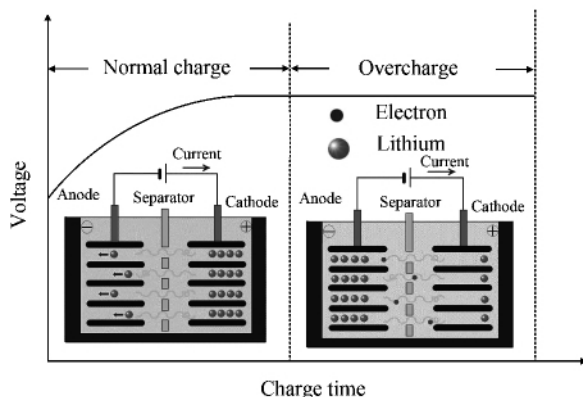


图 2 锂离子电池电压敏感隔膜的作用原理

Fig. 2 Schematic demonstration of the action of potential-switchable separators in Li-ion batteries

电压敏感隔膜的技术关键在于寻找具有合适掺杂电势的电活性聚合物材料。原则上,可利用的电活性聚合物需要满足以下基本条件:1) 在常规有机电解液体系中,具有高度可逆的电化学 p-型掺杂-脱掺杂行为以及快速的反应动力学特征;2) 未掺杂的本征态为电子绝缘体,掺杂态为电子良导

体,且电子的传输能在绝缘态和导电态之间高度可逆地变化;3)氧化掺杂电势合适。就目前常用的几类锂离子电池正极材料而言, LiFePO_4 的正常充电截止电位约 3.6 V (vs. Li^+/Li), LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 的上限截止电压为 4.25 ~ 4.3 V。为了既能保证电池正常充电,又不至于因过充影响电池循环性能,要求用于 LiFePO_4 正极和 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 正极保护的电活性聚合物的氧化掺杂电位最好分别处于 3.6 V 和 4.3 V 左右;4)在电池的负极电势下不发生还原掺杂行为(即无 n-型掺杂)。否则,当隔膜置于正负极之间时,因发生 n-型掺杂而呈电子导电性,导致电池在正常使用情况下产生内部短路。因此,要求电活性聚合物在直至 0 V (相对于金属锂电极)的负极电势下不发生还原掺杂。

理论上,研制完全满足上述要求的电活性聚合物并不困难。众多导电聚合物大体上都可以作为电压敏感隔膜的候选材料,如聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PAn)、聚噻吩(PTh)、聚对苯(PPP)等,均曾被电化学界作为一种储能正极而予以研究,其可逆电化学掺杂-脱杂特性、电子导电性随掺杂状态的变化等已广为人知,如聚乙炔膜,其电子电导率随掺杂程度不同,可在 $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 到 $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围内变化。聚苯胺、聚噻吩、聚对苯在本征状态下为绝缘态,掺杂后电子电导率可分别达到 $0.01 \sim 5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $2 \sim 150 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $100 \sim 500 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [9]。

作者采用聚三苯胺制备了电压敏感隔膜,用于磷酸亚铁锂电池时,其充电电压稳定在 3.65 V,表现出良好的电压钳制效果 [10];而由聚苯撑/聚苯胺组成的复合隔膜则为过充锰酸锂正极提供了 4.31 V 的钳制电压平台 [8],且对电极的正常充放电没有产生明显影响,说明电压敏感隔膜可以为电池提供有效的可逆过充保护。在此基础上,进一步以商品化锂离子电池隔膜为基体,并由浸渍方法将聚三苯胺电活性聚合物渗入到隔膜的部分微孔结构中,发展出了一种可实用化的 3.6 V 级电压敏感隔膜 [11]。应用结果表明,该隔膜可为实际磷酸亚铁锂电池提供可逆的过充保护,过充电压平台约 3.7 V,电流钳制能力可达 2 C,而其他性能与常规隔膜基本一致,展示出优异的应用性能。

不言而喻,现有研究工作还有待深入,在聚合

物材料选择与制备、隔膜结构及其应用效能等方面尚存在大量需要多方探索的实际应用问题。

3 温度敏感电极

研究表明,高反应活性电极材料、电解液的氧化分解以及相互之间在过充状态下的化学放热反应是导致锂离子电池不安全行为的主要原因。为了防止发生过充状态热失控行为,实际使用的电池外部往往配置一个正温度系数(Positive Temperature Coefficient, PTC)的电阻。当电池温度超过某一阈值时,其电阻值即随温度的升高而迅速增大。利用这一 PTC 效应,当电池温度出现异常升高时便会自动降低或切断充放电电流。这一方法虽然简单,但并不十分可靠。由于热传导速率的限制及传导的不均匀性,配置在电池外壳上的 PTC 电阻片并不能及时、准确地感受到电池内部的实际温度。尤其是当化学热失控反应进行较快时,这些外部装置很难及时响应,因此不能迅速启动保护措施。

基于上述原因,作者发展了一种嵌入式具有自激活热阻断功能的过充保护措施——温度敏感电极。其基本原理为:在电极活性物涂层与集流体之间嵌入一层具有 PTC 效应的材料,使电极本身具有 PTC 效应。这样,电极就能够根据自身的温度变化调节电极的阻抗,准确及时地启动自我限流功能,从而为电池的热失控提供现场保护。

原则上,只要选用的 PTC 材料具有合适的阻变温度(即居里温度)、足够的升阻比和化学稳定性,以其构成的电极就能够根据自身温度变化调节电极电阻,并赋有自激活温度开关功能。考虑到常规的 BaTiO_3 基 PTC 材料在室温下的电阻率较大,并且产生 PTC 效应时的温度较高,其本身也容易发生电化学嵌锂反应,故选取了高分子基环氧树脂-碳黑复合物作为 PTC 材料,研究了它的电阻-温度效应及其在锂离子电池体系中的应用效果 [12]。结果表明,碳黑含量为 40% 的环氧树脂-碳黑复合物具有良好的 PTC 效应。在 70 °C 以下,该复合物的电阻基本不变;在 70 ~ 110 °C 温度区间,电阻开始明显增加;当温度超过 110 °C 时,电阻几乎直线上升,表现出典型的 PTC 效应。为了证实 PTC 电极的实际热阻断效果,现以 LiCoO_2 /PTC 复合电极为例说明如下:20 °C 时, LiCoO_2 -PTC 复合电极的可逆充放电容量约 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,可见,该 PTC 涂层并没有影响电极的正常电化学行为;但当

电池在 80 °C 充放电时, LiCoO_2 的容量下降到了 $60 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 大约相当于 20 °C 下容量的 50%, 同时充电平台上升了约 100 mV, 放电平台下降了约 100 mV. 这些现象暗示了由于温度升高引起的电阻增加并导致较大的欧姆极化, 影响了电极的充放电; 又当温度上升到 100 °C 时, LiCoO_2 的容量下降到 $20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为正常容量的 15%. 很明显, 如果温度再次上升, 电池就很难继续进行充放电. 由此可知, 这种 PTC 电极的确具有良好的自关闭作用, 如同温度敏感的可逆开关, 可为锂离子电池提供一种内部自激活的热保护机制.

4 阻燃性电解液

碳酸酯类溶剂的易燃性是导致锂离子电池发生燃烧性事故的根本内因, 开发阻燃或不燃性电解液被认为是改善锂离子电池安全性的重要途径之一. 现今文献报导的不可燃电解液主要是添加了部分阻燃剂(如磷酸酯或卤代磷酸酯)的碳酸酯电解液, 此类电解液虽然在一定程度上提高了电解液的阻燃性能, 但该溶剂仍然存在大量的易燃易挥发的碳酸酯类化合物, 安全隐患依旧存在. 如果能采用由纯粹的不燃性溶剂构成的电解液体系, 必将有助于锂离子电池安全性能的提高. 目前已经报导的非可燃电解液主要有全氟代醚和离子液体作为单一或者主要组分, 但这类溶剂都存在价格昂贵以及高污染问题, 且电化学性能较差.

鉴于磷酸酯类化合物具有良好的阻燃特性, 且价格低廉, 选材广泛, 作者尝试采用磷酸酯类溶剂替代碳酸酯非燃性电解液体系的研究. 结果表明, 二甲基甲基磷酸酯(DMMP)不仅具有低的粘度($\sim 1.75 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 25 °C)、低的凝固点(-50 °C)、高的沸点(181 °C), 而且对常规锂盐均具有良好的溶解能力. 这种液态阻燃剂的电位窗口大于 5 V, 常温下电导率可以达到 $6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂等几种典型正极材料在 DMMP 的电解液体系中均具有良好的可逆充放电行为. 虽然这种电解质溶剂在石墨负极上存在共嵌入行为, 但如于电解液中添加了成膜添加剂——氯代碳酸乙烯酯(CI-EC)便可有效解决这一问题^[13]. 应用结果表明, 以添加 10% CI-EC 的 LiClO_4 -DMMP 溶液作为电解液的方型 LiCoO_2/C 电池, 表现出良好的循环性能. 但与常规电解液体系相比, DMMP 溶剂的粘度偏高, 导致电池的容量偏低, 倍率充放电

性能和低温性能受到一定的影响. 寻找合适的共溶剂, 大幅度降低其粘度, 是今后有待进一步研究的工作.

此外, 针对单一性安全保护技术存在的问题, 作者还探索了兼具阻燃和电压钳制的双功能安全性电解液, 合成了一种新型安全性添加剂——磷酸三(4-甲氧基苯)酯(TMPP). 初步研究结果表明, 该添加剂不仅具有阻燃的功能, 还能够在 4.35 V 下被氧化电聚合生成导电聚合物, 使充电电流旁路, 防止电池电压失控^[13].

5 结 语

发展自激发安全保护机制是从根本上解决锂离子电池安全性问题的唯一途径, 也是一项长期而艰巨的工作, 需要电化学家们的不懈努力. 应当说, 目前有关安全性方法研究已经创造出若干新颖的电池反应控制技术. 通过进一步完善并解决存在的应用问题, 无疑会加速锂离子动力电池的应用进程, 拓展锂离子电池的应用空间.

致谢: 感谢引用工作中的所有合作者.

参考文献(References):

- [1] Moshkovich M, Cojocaru M, Gottlieb H E, et al. The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry 2001, 497: 84-96.
- [2] Du Pasquier A, Disma F, Bowmer T, et al. Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic Li-ion batteries [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145:472-477.
- [3] Xiao Lifan, Ai Xinping, Cao Yuliang, et al. Electrochemical behavior of biphenyl as polymerizable additive for overcharge protection of lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta 2004, 49(24):4189-4196.
- [4] Feng X M, Ai X P, Yang H X. Possible use of methylbenzenes as electrolyte additives for improving the overcharge tolerance of Li-ion batteries [J]. Journal of Applied Electrochemistry 2004, 34:1199-1203.
- [5] Cha C S, Ai X P, Yang H X. Polypyridine complexes of iron used as redox shuttles for overcharge protection of secondary lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 1995, 54(2):255-258.
- [6] Feng J K, Ai X P, Cao Y L, et al. A highly soluble dimethoxybenzene derivative as a redox shuttle for overcharge protection of secondary lithium batteries [J]. Electro-

- chemistry Communications 2007 9:25-30.
- [7] Li S L ,Ai X P ,Feng J K ,et al. Diphenylamine: A safety electrolyte additive for reversible overcharge protection of 3.6 V-class lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources 2008 ,184:553-556.
- [8] Xiao L F ,Ai X P ,Cao Y L ,et al. A composite polymer membrane with reversible overcharge protection mechanism for lithium ion batteries [J]. Electrochemistry Communications 2005 7:589-592.
- [9] Novak Petr ,Muller Klaus ,Santhanam K S V ,et al. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries [J]. Chem Rev ,1997 97:207-281.
- [10] Feng J K ,Ai X P ,Cao Y L ,et al. Polytriphenylamine used as an electroactive separator material for overcharge protection of rechargeable lithium battery [J]. Journal of Power Sources 2006 ,161:545-549.
- [11] Li S L ,Ai X P ,Yang H X ,et al. A polytriphenylamine-modified separator with reversible overcharge protection for 3.6 V-class lithium-ion battery [J]. Journal of Power Sources 2009 ,189:771-774.
- [12] Feng X M ,Ai X P ,Yang H X ,et al. A positive-temperature-coefficient electrode with thermal cut-off mechanism for use in rechargeable lithium batteries [J]. Electrochemistry Communications 2004 6:1021-1024.
- [13] Feng J K ,Sun X J ,Ai X P ,et al. Dimethyl methyl phosphate: A new nonflammable electrolyte solvent for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources , 2008 ,184:570-573.
- [14] Feng J K ,Cao Y L ,Ai X P ,et al. Tri-(4-methoxyphenyl) phosphate: A new electrolyte additive with both fire-retardancy and overcharge protection for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta 2008 53:8265-8268.

Self-activating Safety Mechanisms for Li-ion Batteries

AI Xin-ping* ,CAO Yu-Liang ,YANG Han-Xi

(College of Chemistry and Molecular Sciences ,Hubei Key Lab. of Electrochemical Power Sources ,
Wuhan University ,Wuhan 430072 ,China)

Abstract: The safety concerns of LIBs are considered to be a main obstacle to their high rate or large capacity applications in electric vehicles. This paper describes briefly our research works on the development of self-activating safety mechanisms for LIBs ,including redox shuttle ,potential-sensitive separator ,temperature-sensitive electrode and fire-retardant electrolyte. The problems and future in this research area are also discussed.

Key words: lithium ion battery; overcharge protection; safety; fire-retardancy; temperature-sensitive electrode