

厦门大学

硕士学位论文

锂离子电池过充安全性的研究

姓名：朱亚薇

申请学位级别：硕士

专业：物理化学

指导教师：董全峰;林祖赓

20060601

摘要

锂离子电池作为可靠的能源已经广泛应用于小型电源驱动设备,但由于存在安全性问题,使其在大型电池(例如:电动汽车EV,混合动力汽车HEV、电动工具等)方面的应用受到严重限制。随着锂离子电池的大型化,系统、深入地研究电池的安全性能十分重要,本文着重研究了电池的过充安全性能。

向电解液中加入耐过充添加剂是人们研究的一个热点。同时,对锂离子电池 LiCoO_2 材料表面包覆也是提高了电池过充安全性能的重要手段之一。本文在这两个方面开展了系统的工作。电解液方面,根据锂离子电池中电解液添加剂应满足的条件,选用了二甲苯和环己基苯两种电解液添加剂。通过循环伏安的方法研究添加剂的聚合电位,并通过SEM、EIS、XRD等方法对添加剂的过充保护作用进行了探讨。在 LiCoO_2 材料方面,用不同的方法在 LiCoO_2 表面分别进行 Al_2O_3 和 MgO 包覆。通过SEM、EDS、TEM、XRD、TG/DTA等方法对包覆后的材料的热稳定性能和电化学性能进行了研究。主要结果如下:

(1) 二甲苯和环己基苯均可发生电聚合反应,二甲苯的聚合电位为4.66 V(Vs. Li/Li^+ ,下同),环己基苯的聚合电位为4.70 V。

(2) 当电池过充时,添加剂会发生聚合反应,形成的聚合产物覆盖在 Li_xCoO_2 电极和隔膜表面,阻塞了隔膜表面的微孔,并使电池阻抗增大,进而终止反应。当电解液中二甲苯或环己基苯含量为5%时,过充性能得到改善,电池可耐3 C、10 V过充,且对锂离子电池的正常充放循环性能影响不大。

(3) XRD研究表明, Al_2O_3 包覆层以无定形态覆盖在 LiCoO_2 材料表面, MgO 包覆层以晶态覆盖在 LiCoO_2 材料表面。用两种方法包覆的 LiCoO_2 材料,其体相结构没有明显改变,表明包覆物只是覆盖在材料表面,而没有进入材料体相。

(4) 包覆量为5%的两种材料均可提高 $\text{Li}_x\text{CoO}_2(x<1)$ 材料的热稳定性,且效果相近。当包覆量在5%以内时, Al_2O_3 包覆的 LiCoO_2 材料在正常和过充电电位下均表现出较好的循环性能。相比较而言, MgO 包覆的 LiCoO_2 材料在正常电位下的循环性能较未包覆的 LiCoO_2 材料有所改善,但容量保持率不如 Al_2O_3 包覆的材料,并且在过充电位下的循环性能也没有改善。这说明 LiCoO_2 材料晶体结构的破坏与

电解液的参与有关, Al_2O_3 包覆的 LiCoO_2 材料能够有效抑制高电位下正极材料和电解液的直接接触, 提高材料的电化学性能及过充性能。

(5) 以不同包覆量的 LiCoO_2 材料为正极材料制备的锂离子电池的过充实验表明, 包覆 3% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料可耐 3 C、10 V 过充, 包覆 5% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料可耐 3 C、15 V 过充。而相同实验条件下, 包覆 5% MgO 的 LiCoO_2 材料在 3 C、10 V 过充条件下起不到保护作用, 仅仅有短暂的延缓爆炸作用。

关键字: 锂离子电池; 安全性; 过充

Abstract

Lithium ion batteries have been widely used in various electronic equipment driven by power supply. But they are restricted to apply for large-scale (for example, Electric Vehicle, Hybrid-Electric Vehicle, Electric Instrument) because of safety problems arising from abuse or thermal stabilities. With the large-scale development and application of lithium ion batteries, it is important to research in the overcharging performance.

The research about safety was focused on the organic electrolytes and the positive materials. It is a key to add anti-overcharging additives for electrolytes and modify the surface for electrode materials. In this paper, xylene and cyclohexylbenzene were chosen as the anti-overcharging additives. Cyclic Voltammogram was used to study the polymerization potential of the additives in the electrolyte. SEM、EIS、XRD were employed to investigate the overcharging function. Two methods have been applied to coating for electrode materials modification. We used sol-gel method to synthesize Al_2O_3 coated material, and adopted co-precipitation way to synthesize MgO coated material. Some researching methods were employed to study the thermal stability and electrochemical performances for the coated materials, such as SEM、EDS、TEM、XRD and TG/DTA. The main results from these studies were summarized as follows:

(1) Both xylene and cyclohexylbenzene can polymerize in-situ. The polymerization potential of xylene was 4.66 V and the one of cyclohexylbenzene was 4.70 V.

(2) Xylene or cyclohexylbenzene would polymerize when the battery was overcharged. The polymerized products covered on the surface of the electrode and membrane. As a result, the hole in the membrane was blocked as well as the

impedance increased. There was a great improvement on the overcharging performance if 5% xylene or cyclohexylbenzene was added. The batteries were still safe under 3 C, 10 V. And they had only a slight influence on the cycle behavior of the lithium ion batteries with normal charge-discharge.

(3) The coating Al_2O_3 was found to have an amorphous structure and the coating MgO was found to have a crystalline structure from X-ray diffraction result. The structure of the bulk phase has no changes compared to pure LiCoO_2 material, which indicated that the coating material just cover the surface rather than doping.

(4) Both of the coated materials can improve the thermal stability of Li_xCoO_2 , and the effects were similar. The electrochemical tests showed that when the Al_2O_3 coating was under 5%, they exhibited excellent performance under normal or overcharging potential. In contrast, by coating MgO , although LiCoO_2 exhibited a good behavior with normal charge-discharge, the capacity retention was lower than that of Al_2O_3 coated. Also, the cycle performance had no improvement under overcharging potential. It revealed that the destruction of the structure of LiCoO_2 related with the electrolyte. The direct contact of the positive electrode with the electrolyte could be suppressed with the coating Al_2O_3 . So the electrochemical and overcharging performance were improved.

(5) The overcharging tests showed that batteries were safe under 3 C, 10 V with 3% Al_2O_3 , and were still safe under 3 C, 15 V with 5% Al_2O_3 . In the same condition, it had only a delaying function to breakdown under 3 C, 10 V for coated with 5% MgO .

Key Words: Lithium Ion Batteries; Safety; Overcharge

第一章 绪论

随着全球经济的不断发展,科学技术的日新月异,对能源的需求量也迅速增加。然而,随着资源和环境问题的日益严峻,清洁高效地利用能源成为我们必须面对的一个选择。锂离子电池的问世,以其优异的性能在诸多行业中得到了广泛的推广和应用,迅速成为能源领域内广为关注的研究热点之一。由于锂离子电池采用有机电解质溶液,其安全性能一直倍受关注,尤其是对于为电动车辆配套的动力电池,如果不解决其安全隐患,锂离子电池将无法进入这个应用领域。锂离子电池的安全性指标涉及多个方面^[1-3],如耐过充、短路、穿刺、热冲击、机械冲击等,其中,锂离子电池的过充安全性能最让人们感兴趣。

1.1 锂离子电池简介

锂离子电池是 1990 年由日本索尼公司研制并首先实现商品化的一种新型化学电源,它的出现称得上是二次电池历史上的一次飞跃。在随后的十几年中,世界各国都对锂离子电池进行了大量而广泛的研究,其商业化进程取得了突飞猛进的发展^[4-9]。

锂离子电池是指以锂离子嵌入化合物为电极材料电池的总称,对它的研究始于 20 世纪 80 年代。一般采用碳材料为负极,过渡金属氧化物为正极,溶有锂盐的有机电解质溶液为电解液。锂离子电池的充放电过程,就是锂离子的嵌入和脱出的过程。在锂离子的嵌入和脱出过程中,同时伴随着与锂离子等物质的量的电子的嵌入和脱出。1980 年 Armand 等人首次提出“摇椅式电池”(Rocking-Chair Battery)的设想^[10],即电池的正负极材料均采用可以存储和交换锂离子的化合物,充放电时锂离子在正负极间来回穿梭,从一边“摇”到另一边,往返循环。如图 1.1 所示,充电时,锂离子从正极脱出经电解质嵌入负极,负极处于富锂态,正极处于贫锂态,同时电子的补偿电荷从外电路供到碳负极,保证负极的电荷平衡。放电时则相反。在正常充放电情况下,锂离子在层状结构的碳材料和层状结构氧化物的层间嵌入和脱出,一般只引起层面间距的变化,而不会破坏晶体结构,在充放电过程中,电极材料的化学结构基本保持不变。因此,从充放电反应的可逆性看,是一种理想的可逆反应^[11,12]。

以 $(-)C_n | LiClO_4 - EC + DEC | LiCoO_2 (+)$ 电池体系为例:

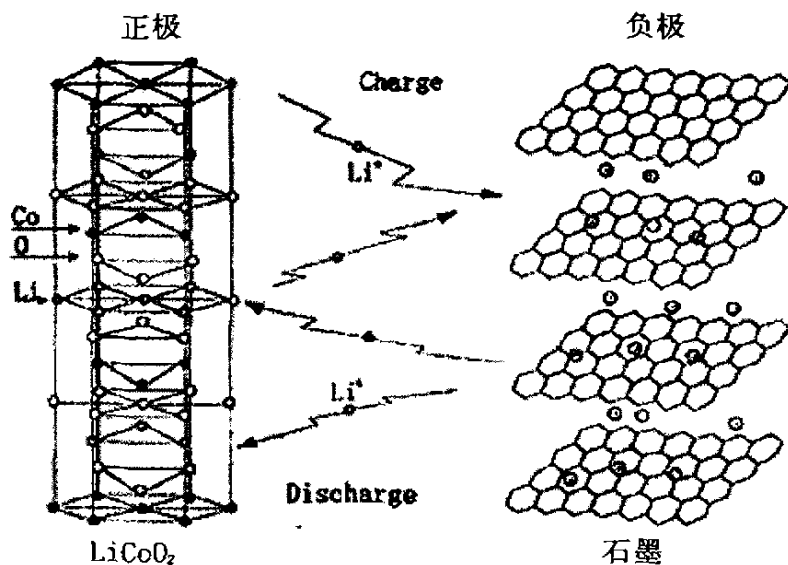
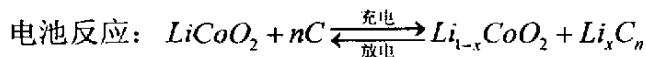
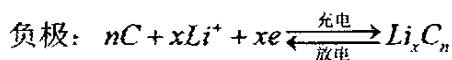
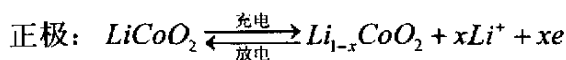


图 1.1 锂离子电池充放电反应^[11]

表 1.1 列出了锂离子电池与其它几种二次电池性能的比较^[11]，从表 1.1 可以看出与传统的二次电池相比，锂离子电池具有以下优点：

(1) 工作电压高，锂离子电池的工作电压在 3.6 V 左右，是镍—镉、镍—氢电池的三倍，碱锰电池的两倍多。

(2) 比容量高，能量密度大，目前商品化锂离子电池的质量比容量已经超过 140 Wh/Kg，体积比容量已经超过 400 Wh/L，是镍—镉电池的 2~3 倍，镍—氢电池的 1~2 倍。

(3) 安全性能好，循环寿命长，通常具有超过 1000 次的循环寿命。

(4) 自放电速率小，一般每月的自放电效率不超过 10%。

(5) 无记忆效应，不含铅、镉等有害物质，对环境友好。

表 1.1 锂离子电池与其他电池性能的比较^[11]

电 池	工作电压 /V	使用电压范围 /V	体积比能量 /(Wh·L ⁻¹)		质量比能量 /(Wh·kg ⁻¹)		循环寿命 /次	使用温度范围 /℃		充电时间 /h	每月自放电 /%	开始产业化时间 /年
			/(Wh·L ⁻¹)		/(Wh·kg ⁻¹)			/℃				
			现在	将来	现在	将来		充电	放电			
锂离子电池	3.6	4.2~2.5	246	400	100	150	500~1000	0~45	-20~60	3~4	10	1991
聚合物锂离子电池	2.7				150	200	100~150			8~15		1998
可充碱性电池	1.5				80		25 以上		0~65	2~3	0.3	1992
密封铅酸电池	2.0				30		200~500		-20~60	8~16	5	1970
镍-镉电池	1.2	1.4~1.0	155	240	60	70	500	0~45	-20~65	1.5	20	1950
金属氢化物-镍电池	1.2	1.4~1.0	190	280	70	80	500	0~45	-20~65	2~4	30	1990

锂离子电池以其特有的性能优势被广泛应用到了各个行业领域：便携式电器如手提电脑、摄像机、DVD 等，以及移动通讯、交通、航空航天、军事和医疗等^[13-15]。

1.2 锂离子电池安全性问题研究现状

所谓安全性是指在冲击、针刺、挤压等机械滥用或者非常规状态(如高充放电倍率、过充、高温环境下使用、内外部短路等)下引发的电池燃烧、爆炸等不安全行为。其中，过充电是导致锂离子电池发生不安全行为的最危险因素。锂离子电池一般采用层状的钴酸锂为正极材料，虽然商品化的钴酸锂理论比容量为 274 mAh/g，但是实际比容量约为 137 mAh/g，即 LiCoO₂ 中 Li⁺ 的可逆脱嵌量最多为 0.5 mol。同时，锂离子电池使用的电解液为有机溶剂，它们的氧化电位一般在 5 V 左右，且沸点和闪点较低。当电池过充时，过多的 Li⁺ 从正极材料中脱出，电池的电压和温度快速升高，释放出大量的氧气和热量，当达到一定电位时，电解液会发生氧化分解。电池内部发生剧烈的化学反应，产生大量的热，而如果热产生速率大于热扩散速率就会在电池内部积累，可能出现鼓气、冒烟、漏液等不安全现象，严重时电池会发生燃烧甚至爆炸等。由于锂离子电池缺乏水溶液体系的过充自保护能力，因此对过充尤为敏感。尤其对于大容量、高功率的大

型锂离子电池或电池组，单体电池的安全隐患，会作为热源来影响电池组中的其他电池，使得整个电池组发生着火甚至爆炸，对消费群体的生命财产安全产生严重威胁，这个问题严重阻碍了大容量锂离子电池的发展^[16-18]，因此锂离子电池能否成功大型化的关键是锂离子电池的安全性能否从根本上得以改善。许多的研究都集中在提高锂离子电池的安全性上^[19-23]。下面分别从电解液和材料两方面说明其研究现状。

1.2.1 电解液

电解液直接与正、负极接触，把电池连接成为一个有机的整体，是锂离子电池的重要组成部分，在电池内部正、负极之间担负传递离子的作用，它的性能及其与正负极界面的反应，在很大程度上影响电池的性能^[24-29]。优良的锂离子电池有机电解液应具备下列要求^[11]：

- (1) 离子电导率高，一般应达到 $10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$ S/cm，锂离子迁移数应接近于1；
- (2) 电化学稳定的电位范围宽；有0~5 V的电化学稳定窗口；
- (3) 热稳定好，使用温度范围宽；
- (4) 化学性能稳定，与电池内集流体和活性物质不发生化学反应；
- (5) 安全低毒，最好能够生物降解。

锂离子电池采用的电解液是在有机溶剂中溶有电解质锂盐的离子型导体。溶剂应为不与锂反应的非质子溶剂，为了保证锂盐的溶解和离子传导，要求溶剂有足够大的极性。目前，主要采用碳酸酯系列作为溶剂，如EC(ethylene carbonate 乙基碳酸酯)、PC(propylene carbonate 丙基碳酸酯)、DMC(dimethyl carbonate 碳酸二甲酯)、DEC(diethyl carbonate 碳酸二乙酯)等。由于单一溶剂往往很难满足电池性能的要求，而多种溶剂混合使用性能较优，因此在实际应用中大多采用多组分混合溶剂，如EC/DMC、EC/DEC、EC/DMC/DEC等。

为了保证有机溶剂电解液的导电性，通常采用无机锂盐作为电解质。锂盐在溶剂中的溶解度与其晶格能和溶剂化程度有关。由于晶格能与正负离子半径总和成反比，晶格能越小越容易电离，因此电解质锂盐多选用具有较大体积的氧或氟的复式盐。常用的锂盐有 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_6 、 LiSO_3CF_3 等， LiClO_4 具有较高的氧化性，在实验室一直广泛应用，但在工业上处于安全考虑，一般不再使用； LiAsF_6 中的As有毒，使其使用受到限制； LiBF_6 的化学稳定性及热稳定

性不好,而且导电率不高,因此较少使用;而含 LiSO_3CF_3 的电解液会腐蚀铝,不能用于用铝做集流体的锂离子电池。因此目前锂离子电池导电盐基本上是采用 LiPF_6 。

应用在锂离子电池中的有机电解液需要经历长期的循环过程,因此电解液的稳定性能强烈影响电池的长期循环性能。同时,我们发现,在锂离子电池有机电解液中添加少量的某些物质,就能显著地改善电池的某些性能如提高安全性能、降低内阻、提高电解液的电导率、改善循环性能等,这些少量物质我们称之为添加剂。添加剂具有“用量小,见效快”的特点,在基本不增加电池成本的基础上,就能显著改善电池的某些性能,而且操作简单,可以直接添加到电解液当中。同时,电解液添加剂也是近年来改善锂离子电池安全性的一个重要研究方向。添加剂一般应具有以下特点^[30]:

- (1) 较少的用量即能改善电池的一种或几种性能;
- (2) 对电池性能没有副作用,不与构成电池的其它材料发生副反应;
- (3) 与有机电解液具有较好的相容性,最好能易溶于其中;
- (4) 价格相对较低,没有毒性或毒性较小。

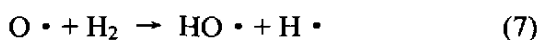
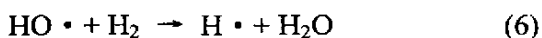
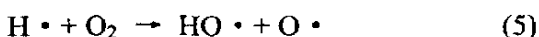
1、阻燃添加剂

有机电解液都是极易燃烧的物质,当电池过热或过充电状态下,电池内部既可能发生电解质的氧化分解、正极活性物质的氧化分解、正极活性物质与电解质之间的反应,也可能发生负极活性物质和电解质之间的反应、沉积负极表面或嵌入负极的锂和电解质之间的反应等等,这些反应放出大量的热,导致电池发生爆炸。在锂离子电池电解液中加入一定量的阻燃剂是改善其安全性的一个重要途径。目前,人们较认可的锂离子电池电解液阻燃添加剂的作用机制是自由基捕获机制^[28]。

自由基捕获机制的基本思想是:阻燃添加剂受热时释放出具有阻燃性能的自由基,该自由基可以捕获气相中的氢自由基或氢氧自由基,从而阻止氢氧自由基的链式反应,使有机电解液的燃烧无法进行或难以进行,提高锂离子电池的安全性能。被阻燃溶剂的沸点越低、蒸气压越高、含氢量越大,所需阻燃剂的用量也就越大。卤族元素是优良的阻燃元素,卤系阻燃剂受热时分解生成卤素自由基,该自由基与有机物中的氢原子,生成卤化氢气体进入气相中,与气相中的氢氧自

由基作用生成水蒸气,也可以与氢自由基直接作用,使其猝灭。

目前,用于锂离子电池电解液阻燃添加剂的化合物可分为有机磷系添加剂和含氟的醚类和酯类添加剂^[31, 32]。有机磷系阻燃剂是研究历史较长的一类阻燃剂,它们常温下是液体与非水介质有一定的互溶性,是锂离子电池电解液重要的阻燃添加剂,如磷酸三甲酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三苯酯(TPP)和三-(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯(TFP)等^[33-39]。下述反应是以磷酸三甲酯(TMP)为例来阐述含磷阻燃剂的作用机制^[34]:



碳酸酯溶剂分解出的氢自由基是燃烧反应的主要动因(式4)。 $\text{H} \cdot$ 与 O_2 反应生成 $\text{HO} \cdot$ (式5), $\text{HO} \cdot$ 与 H_2 反应生成更多的 $\text{H} \cdot$ (式6),使燃烧反应继续进行。但是加入TMP后,TMP受热由液相转化为气相(式1),气相TMP分解成含磷自由基 $[\text{P}] \cdot$ (式2),含磷自由基与氢自由基反应生成 $[\text{P}]\text{H}$ (式3),这样由于氢自由基减少可以抑制燃烧反应。K. Xu 等^[33]合成了一系列含氟代烷基的磷酸盐,包括三-(2,2,2-三氟代乙基)磷酸盐(TFP)、二-(2,2,2-三氟代乙基)-甲基磷酸盐(BMP)、(2,2,2-三氟代乙基)二乙基磷酸盐(TDP),并测试了其物理性能、燃烧性、导离子性及电解液中的长时间稳定性,TFP具有较高的阻燃效率、良好的导离子性、正负极材料较高的可逆性及电解液长时间的稳定性;同时研究了TFP作为阻燃剂添加到电解质中,增加了电池的阻抗,提高了SEI膜的长效稳定性。在 $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{EMC}$ 中TFP的含量在15%~20%和在 $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{PC} + \text{EC} + \text{EMC}$ 中TFP的含量略高于30%,所得的电解液是完全(至少是接近)不燃的。S.S.Zhang 等^[40]研究认为:三(2,2,2-三氟代乙基)亚磷酸盐

(TTFP) 能显著减小锂离子电池液态电解质的燃烧性, 加入约15 %的TTFP, 能使1 mol/L LiPF_6 /PC+EC+EMC电解液具有不可燃性。E.H.Yoo等^[36]将三苯基磷酸盐(TPP) 和三丁基磷酸盐(TBP) 作为添加剂加到1 mol/L LiPF_6 /EC+DEC的电解液中, 结果显示: 这两种添加剂能明显改善锂离子电池的安全性能, 且TPP的效果更好。添加质量比小于5 %的 TPP 能将电解液的反应温度从160 °C提高到210 °C, 并显示出较好的电化学性能, 当添加这两种阻燃剂的时候, 完全充电的石墨负极和电解质反应产生的热量也大大减少。

氟代有机溶剂具有较高的闪点, 不易燃, 将这种有机溶剂添加到有机电解液中, 将有助于改善电池在受热、过充电等状态下的安全性能。J.Arai^[41]使用含甲基氟代丁基醚($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$, MFE)电解液可消除电解液体系的闪点, 在针刺试验及过充中未出现热击穿, 提高了锂离子电池安全性能。1 mol/L $\text{LiBETI}(\text{LiN}[\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5]_2)/\text{MFE}+\text{EMC}$ (体积比4:1, 下同) 电解液表现出很好的不燃性。Yokoyama Keiichi等^[42]在其专利中指出氟代环状碳酸酯类化合物如一氟代甲基碳酸乙烯酯($\text{CH}_2\text{F}-\text{EC}$)、二氟代甲基碳酸乙烯酯(CHF_2-EC) 和三氟代甲基碳酸乙烯酯(CF_3-EC) 具有较好的化学和物理稳定性, 较高的闪点和介电常数, 能够很好溶解电解质锂盐和与其它有机溶剂混溶, 电池中添加了这类有机溶剂电池可表现出较好的充放电性能和循环性能。氟代链状碳酸酯如二氟乙酸甲酯(MFA)、二氟乙酸乙酯(EFA)、甲基-2,2,2-三氟乙基碳酸酯(MTFEC)、乙基-2,2,2-三氟乙基碳酸酯(ETFEC)、丙基-2,2,2-三氟乙基碳酸酯(PTFEC)、二-(2,2,2-三氟乙基) 碳酸酯(DTFEC) 等在锂离子电池中的应用, 都在不同程度上引起了人们的注意^[43-45]。通过研究 LiPF_6/MFA ^[43]电解液体系在锂离子电池中的应用, 并用示差扫描量热技术(DSC) 测试该电解液体系的热稳定性, 发现 LiPF_6/MFA 电解液体系可使对锂金属或 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 电池的放热峰上升到约300 °C, 且显示了优良的循环效率。

2、过充保护添加剂

4.2 V锂离子电池电解液通常采用碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)或碳酸甲乙酯(EMC) 等碳酸酯类溶剂混合物, 电解质盐为 LiPF_6 。对电解液的安全性研究^[43, 46-47]表明: 电解液的安全性区域极小, 耐过充性能差, 热稳定性低, 一般电解液溶剂的氧化电位都不超过5 V。当

电池过充时, 电池电压升高, 正极材料分解释并放出氧气, 会引起电解液的氧化分解, 产生大量的热和气体, 导致电池内部温度和电压迅速上升。作为正极的过泛金属氧化物对非水电解液氧化的同时还具有催化作用^[51-53], 因此电解液在过充的正极表面的氧化分解引起电池温度升高, 并最终导致热失控。

在电解液中加入某些添加剂利用其氧化还原电位或电聚合电位来控制电池的过充电, 其保护原理是在电解液中添加合适的添加剂形成氧化还原对, 在正常充电时, 这个氧化还原对不参加任何化学或电化学反应, 而当充电电压超过电池的正常充电截止电压时, 添加剂开始在正极上氧化, 氧化产物扩散到负极被还原, 还原产物再扩散到正极被氧化, 整个过程循环进行, 直到电池的过充电结束^[54]。电聚合反应的保护机理是当电池过充到一定电位时, 添加的某种聚合物单体分子发生电聚合反应, 避免了过充时电解液的氧化、分解, 并且聚合产物覆盖在电极表面, 增大了电池的内阻, 改善电池的过充安全性能。

二茂铁及其衍生物在大部分锂离子电池用有机溶剂中溶解性和稳定性较好, 容易制备, 价格便宜, 是早期的锂离子电池过充保护添加剂^[55-57]。过充电时, 金属茂在正极被氧化为带正电荷的金属茂阳离子, 随后扩散到负极被还原为金属茂。但金属茂化合物的氧化还原电势较低, 大部分都在3.0~3.5 V, 会导致锂离子电池充电时尚未完成电池充电过程就被截止, 因此很难在高电压的锂离子电池中获得应用; Fe、Ru、Ir 和Ce 等的菲咯啉和联吡啶络合物及其衍生物在3.8~4.0 V有很好的氧化还原性^[57, 58], 但由于 Li_xCoO_2 的充电电压一般在3.8~4.3 V, 导致电池未充满电, 且该类化合物在有机溶剂中的溶解度不大, 因而限制了其广泛应用。目前研究较多的是芳香族化合物^[59-67], 它们一般在4~6 V发生电聚合反应。联苯是一种常见的耐过充电解液添加剂, S. TOBISHIMA等^[60]研究比较了包含联苯在内的十种芳香族类化合物的氧化电位、最大氧化电流和加入2wt.%添加剂后电池平均充放电效率(图1.2)。比较发现, 环己基苯和氢化二苯并呋喃是较好的耐过充电解液添加剂。X.M. Feng等^[62]比较了一系列甲基取代的苯的化合物, 二甲苯作为耐过充电解液添加剂在4.5 V发生电化学聚合反应, 生成的聚合物膜覆盖在电极表面, 阻止了活性材料和电解液的进一步氧化, 提高了锂离子电池的耐过充性能。近几年来, 合成出有电化学活性的聚合物隔膜^[68-70], 利用其过充情况下导电态的变化来提高电池的过充安全性。

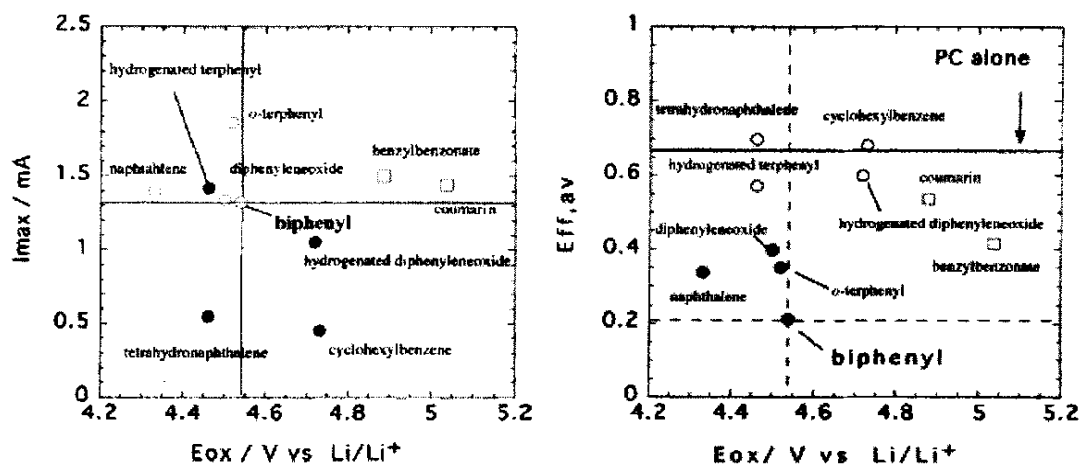


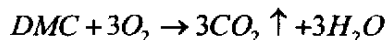
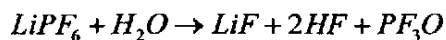
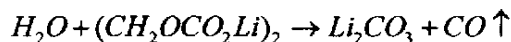
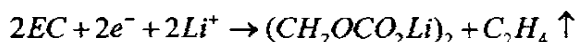
图 1.2 氧化电位和最大氧化电流、平均充放电效率的比较^[60]

一般来讲，用作锂离子电池过充电保护添加剂应具有以下特点：

- (1) 在有机电解液中有良好的溶解性和足够快的扩散速度，能在大电流范围内提供保护作用；
- (2) 在电池使用温度范围内具有良好的稳定性；
- (3) 有合适的氧化电势，其值在电池的充电截止电压和电解液氧化的电势之间；
- (4) 有较大的交换电流密度；
- (5) 氧化产物在还原过程中没有其它的副反应，以免添加剂在过充电过程中被消耗；
- (6) 添加剂不能严重影响电池的电化学性能。

3、抑制气体生成的添加剂

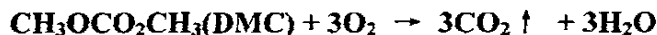
锂离子电池在循环充放电过程中，由于溶剂、电解质锂盐、杂质的还原分解会产生气体^[71]：



电池在过充时，正极材料结构发生不可逆变化，分解释放出氧气：



电解液分解也会产生气体，



这样导致电池内压上升，产生许多安全问题^[72-75]。Takahisa Ohsaki等^[75]研究了电池过充时的产气情况(图1.3)，气相色谱分析结果显示，锂离子电池在反复的充放电循环过程中生成的气体有 CO_2 ， CO ， O_2 ， CH_4 ， C_2H_4 ， C_2H_6 ， C_3H_6 和 C_3H_8 。最主要的气体产物是 CO_2 ，是由于正极活性物质分解和痕量杂质的反应生成的。碳氢化合物(CH_4 ， C_2H_4 ， C_2H_6 ， C_3H_6 ， C_3H_8)和 CO 是EC，DEC和DMC有机溶剂的分解产物。随着循环的进行，气体的含量会增加。

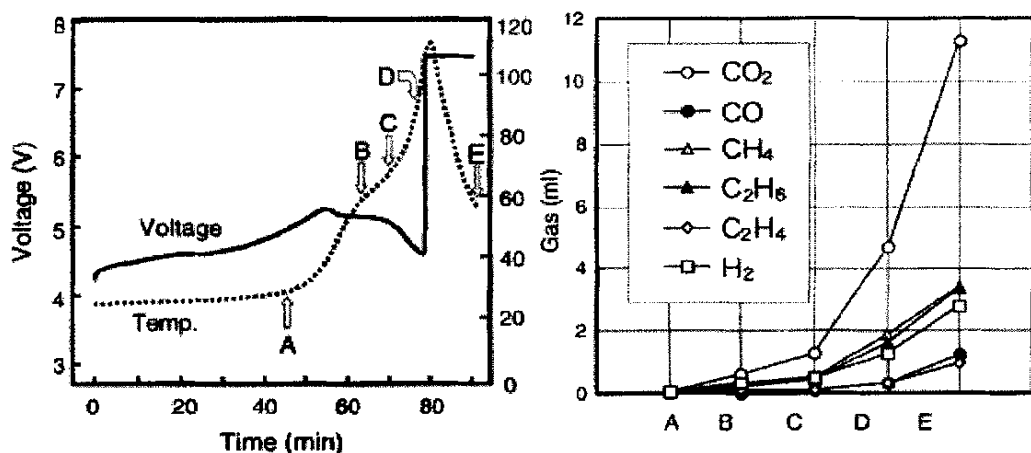


图 1.3 650 mAh 电池 1 C 过充的电池表面温度、电压与产气变化^[75]

但是，目前对锂离子电池产气机理的研究较少。在电解液中加入一些添加剂等可抑制气体的生成。Jee-Sun Shin^[76]向含 LiPF_6 盐的电解液中加入0.05 mol/L Li_2CO_3 后，气体的总含量减少，并且没有检测到 C_2H_6 ，这是由于DMC的还原分解得到了抑制，减少了 $\text{CH}_3\cdot$ 自由基的形成，同时电池的性能也得到提高。



1.2.2 正极材料

锂离子电池的安全性很大程度上取决于电极材料和电解质材料的结构和性能,尤其是电极活性材料的选择。在安全性问题中,较易发生的是锂离子电池或电池组在使用过程由于过充引发的安全性问题。当电池过充时, Li^+ 从正极材料中的脱出势必引起较大的极化电阻和极化电势,使电池的电压和温度快速升高。而过多的锂从正极材料中脱出,将会导致正极材料的不可逆分解和结构的不可逆相变,并释放出大量的氧气和热量,由此引发电解液的分解和集流体的腐蚀并产生气体和热量,两者相互促进引发电池燃烧甚至爆炸^[77,78]。

目前商品化的 LiCoO_2 的理论比容量为 274 mAh/g, 尽管 LiCoO_2 中的 Li 可以用电化学的方法全部脱出,但是当脱锂量达到一定程度后,电池的可逆性变差。一般来说,为了保持良好的循环性,实际电池中 LiCoO_2 的组分应控制 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的范围内。有人对 LiCoO_2 电池在高电压范围(4.35~4.70 V)内,经过多次充放电循环后的结构变化进行了研究^[79]。结果证明:电池容量衰减的主要原因是 LiCoO_2 在过充的条件下,大量锂的脱出导致了材料结构发生变化。也有学者研究了充电态电极和电解液的热稳定性^[80], 充电态的 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 在 170℃下是稳定的,在 256℃时出现吸热峰,当有电解液存在的情况(1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$),在 130℃左右开始吸热,在 171℃、181℃、188℃和 216℃分别出现四个吸热峰(图 1.4),说明电池在充满电的情况下,电极和电解液的热稳定性变差。H.Maleki 等^[81]用加速量热法(ARC)研究发现:过充时,正极出现明显的放热峰,这可能是由于 LiCoO_2 和电解液之间的反应造成的,此反应在正极表面产生亚稳态层状物相。随着温度的升高,这种层状物质分解,与电解液直接接触,发生放热反应。D. D. MacNeila 等^[82]研究发现 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 与电解液发生如下反应:



并且随着温度的升高 Co_3O_4 会被还原为 CoO 。

Randolph A. Leising 等人^[83]改变正负极活性材料的配比,当负极活性物质总量固定,电池爆炸点随着正极活性物质比例的增加而上升;当正极活性物质总量一定,负极活性物质总量变化时,发现几种电池几乎同时爆炸。试验结果说明过

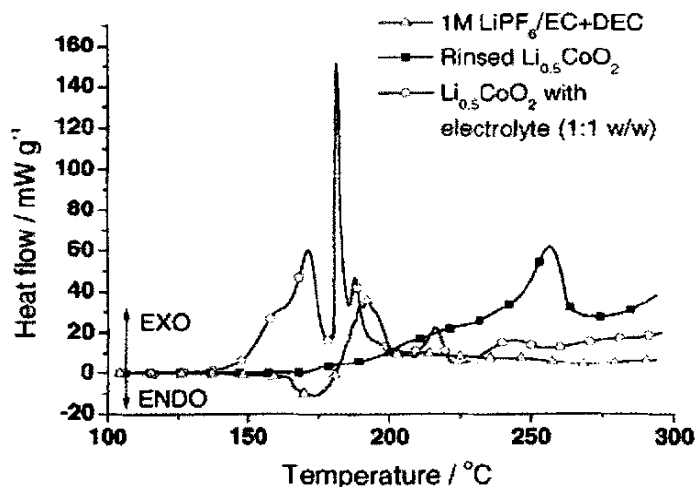


图 1.4 充电态 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 在电解液中的热稳定性^[80]

充试验的爆炸点依赖于正极活性物质总量变化，而与负极材料活性物质总量无关。作为补充实验，对 graphite/ LiCoO_2 、 Li/LiCoO_2 及 $\text{Li}/\text{graphite}$ 电池进行研究，以 2 C 恒流充电，用绑在电池外壳的热电偶测量其温度。结果如图 1.5，试验发现 graphite/ LiCoO_2 和 Li/LiCoO_2 电池表面的温度升高且温度相近，而 $\text{Li}/\text{graphite}$ 电池表面温度变化较小，由此也说明了过充试验中引起爆炸的是正极材料 LiCoO_2 。这表明锂离子电池过充电达到的最高温度点与正极活性物质有关，而负极活性对其影响很小。显然对正极材料的研究是解决过充问题的关键。

一些研究小组通过其它元素替代 Co，或者在 LiCoO_2 表面进行包覆，来稳定层状结构，同时降低成本。这些替代元素有的直接参加反应，有的则为非活性元素不参加反应。目前已经研究了 $\text{Al}^{[84, 85]}$ 、 $\text{Mg}^{[86, 87]}$ 、 $\text{Cr}^{[88]}$ 、 $\text{Ni}^{[89]}$ 、 $\text{Nd}^{[90]}$ 、 $\text{B}^{[91]}$ 等元素的掺杂和 $\text{Al}_2\text{O}_3^{[93-96]}$ 、 $\text{MgO}^{[94, 97]}$ 、 $\text{ZrO}_2^{[96]}$ 、 $\text{SnO}_2^{[94, 98]}$ 、 $\text{TiO}_2^{[98, 99]}$ 、 $\text{AlPO}_4^{[93, 100, 101]}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5^{[102]}$ 等氧化物的包覆。Al 掺杂后可以抑制 4.2 V 后的结构变化^[86]，使电解液分解减小，S.T.Myung^[84] 等研究发现，Al 的掺杂在 4.5 V 时抑制了 Co 的溶解，减小 Li^+ 插入过程中 a 和 c 的变化，并且 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 中 Li 的化学扩散系数大于 LiCoO_2 。理论计算发现 Al^{3+} 掺杂后可以同氧进行更多的电子交换，从而提高 Li 的嵌入电位。Mg 掺杂后，补偿了体相产生的空穴，材料电子电导率提高到 0.55 S/cm，有利于电池快速充放电，容量虽然有所衰减，但可逆性变好^[86]。

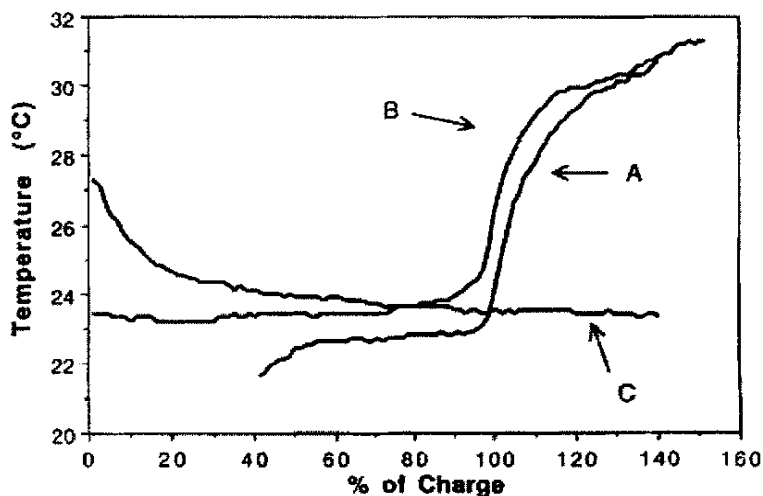


图 1.5 扣式电池以 2 C 过充表面温度随充电程度的变化曲线^[83]

(A) graphite/LiCoO₂; (B) Li/LiCoO₂; (C) Li/graphite

从锂离子电池的安全性着手, Cho 等人^[92]通过溶胶-凝胶法在 LiCoO₂ 表面包覆一层 LiMn₂O₄ 来提高材料的热稳定性。通过差示扫描量热分析(DSC)发现包覆后的材料其放热峰始于 225°C, 远高于 LiCoO₂ 的放热反应峰温度 185°C。这表明 LiCoO₂ 的安全性得到了提高。Zhongru Zhang 等^[99]研究了纯的及在其表面包覆一层 TiO₂ 后 LiCoO₂ 和 LiMn₂O₄, 在不同的电压范围内(3.0-4.3 V, 3.0-4.6 V), 包覆后的材料都表现出较好的电化学性能, 他们认为是因为 TiO₂ 覆盖在电极表面阻止了活性物质和电解液的直接接触。Jaephil Cho 等^[100]在 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 表面包覆了 AlPO₄, 包覆后的材料热稳定性和电化学性能都有明显的改善, 在 4.35 V 的针刺实验结果为: 未包覆的材料表面温度约 400°C, 并伴有冒烟和火花产生, 而有 AlPO₄ 包覆的材料表面最高温度约 80°C, 且没有冒烟等现象。Jaephil Cho^[101]比较了用纯的和表面包覆不同厚度 AlPO₄ 的 LiCoO₂ 正极材料组装成的容量为 900 mAh 电池的过充性能(2 C、12 V), 未包覆的和包覆厚度为 5 nm 的电池发生爆炸且表面温度达 275°C 以上, 而当包覆层厚度为 20 nm 和 100 nm 时, 电池只出现鼓气而没有燃烧和爆炸等情况出现, 表面温度也不到 100°C(图 1.6)。

Zhaoxiang Wang 等人^[94]在 LiCoO₂ 表面包覆了 MgO、Al₂O₃ 和 SnO₂, 通过 SEM

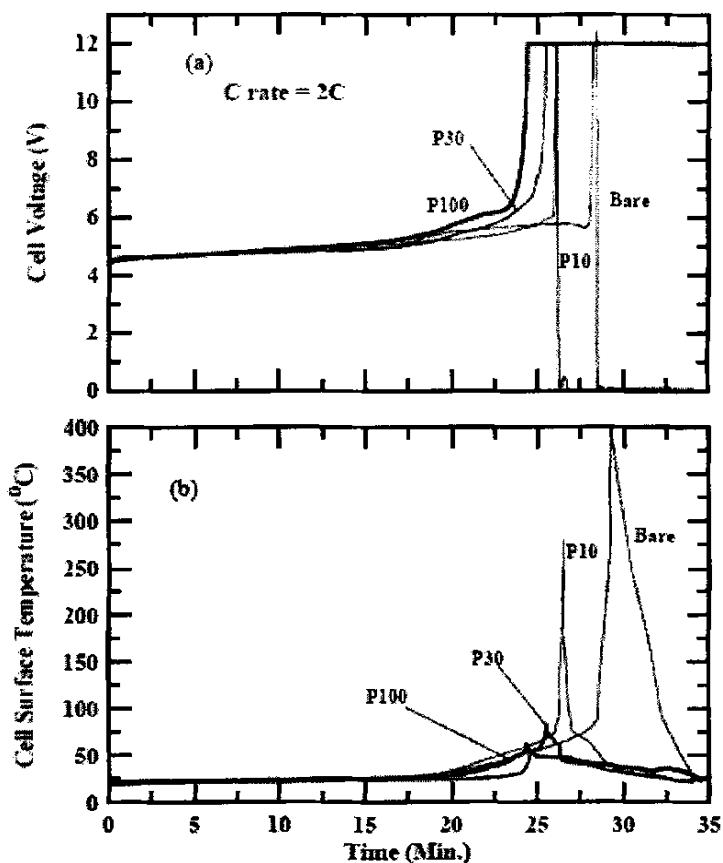


图 1.6 不同 AlPO_4 包覆层厚度的 900 mAh 锂离子电池过充曲线(12 V)^[101]: P10 = 5 nm, P30 = 20 nm, P100 = 100 nm

和 HRTEM 分析, 包覆物以无定形态紧密地覆盖在 LiCoO_2 表面, MgO 包覆的材料在 4.7 V 范围内有很好的电化学性能, 比容量达 210 mAh/g, 他们认为这是由于 Li-Mg-(Co)-O 包覆层抑制了 LiCoO_2 材料在 4.58 V 的相转变, 并且避免了活性材料和电解液直接接触, 减小了 Co^{4+} 向电解液中的扩散, 稳定了晶体结构。 Al_2O_3 包覆的材料在 4.5 V 范围内电化学性能稳定。也有研究者对 LiCoO_2 进行掺杂后再进行包覆^[100, 104-108], Kang 等人合成出层状的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 锂离子电池正极材料, 通过溶胶-凝胶法在其表面包覆 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 包覆后的材料电荷传递电阻较低, 在倍率放电和热稳定性能方面都有显著改善^[104]。 Wang Hong 和

Chen Ming-Cai 研究了在 LiCoO_2 表面包覆 $\text{MgO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 对电池过充的影响^[103], 实验发现, 包覆 $\text{MgO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的过充性能(1 C、12 V)比未包覆的和包覆 MgO/SiO_2 的性能要好, 他们认为这是因为 Ti^{4+} 可以催化溶剂聚合形成一层保护膜, 这层膜可以切断电流, 使过充反应终止。Jaephil Cho 等^[102]在商品 LiCoO_2 表面包覆了一层 P_2O_5 , 1 C 充放电循环 20 周后容量保持在 140 mAh/g。以 2 C 过充至 12 V, 包覆后的电池表面温度约 120℃, 且没有出现漏气等现象, 而未包覆的电池表面温度达 450℃, 电池着火、爆炸。作者认为, 这是由于含磷的氧化物覆盖在电极表面, 提高了活性材料与电解液起始反应温度, 同时减少了反应产生的热量。

本实验室也在 LiCoO_2 表面修饰方面作了一些工作, 材料电化学性能尤其过充性能得到明显改善。

1.2.3 负极材料

锂离子电池与锂电池的最大不同在于前者是用嵌锂化合物代替金属锂作为电池负极材料。因此, 锂离子电池的研究开发过程, 从很大程度上讲就是负极嵌锂化合物的研究开发过程, 人们在研究了多种嵌锂化合物材料(如锂合金、碳材料、氧化物等)后得出结论: 从比容量、嵌锂电位、循环性能以及生产成本等方面综合考虑, 碳材料是目前最理想的锂离子电池负极材料。

碳材料的种类决定着锂离子电池的嵌锂电位、工作电压、可逆性以及与有机溶剂的相容性等特性。目前, 已研究开发的锂离子电池碳负极材料主要有: 石墨、石油焦、碳纤维、热解碳、中间相沥青基炭微球(MCMB)、炭黑、玻璃炭等, 其中石墨和石油焦最具应用价值。石墨材料具有明显的充放电平台, 且电位较低(0.01~0.2 V vs. Li/Li^+), 可使锂离子电池具有较高的工作电压; 嵌锂比容量高, LiC_6 的理论容量为 372 mAh/g, 在实际中其比容量大都在 300 mAh/g 以上, 有的可以非常接近其理论容量。但是, 石墨材料与有机溶剂相容能力差, 易发生溶剂共插入, 降低插锂性能。石油焦炭材料骨架结构有序排列程度低, 锂在其中的扩散系数大, 可快速充放电, 对溶剂适应面广, 但缺点是比容量较低, 约 200 mAh/g, 且放电电压不够平稳^[109]。为了扩大石墨的应用范围, 人们对石墨进行处理来改善其性能, 如采用多种石墨作为内核, 在外面包覆一层焦炭, 使材料同时具备石墨和石油焦的优点, 提高其电化学性能^[110]。

目前,商品锂离子电池主要采用碳材料作为负极嵌锂活性物质。其成功之处即在于以碳负极替代了锂负极,从而充放电过程中锂在负极表面的沉积和溶解变为锂在碳颗粒中的嵌入和脱出,减少了锂枝晶形成的可能,大大地提高了电池的安全性。但是碳负极仍然存在着安全性问题。在多次充放电后,碳负极表面会形成一层SEI膜,阻止电解液和碳负极之间的相互作用。SEI膜由稳定层(Li_2CO_3)和亚稳定层 $[(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2]$ 组成,亚稳定层在 $90\sim 120^\circ\text{C}$ 可能发生分解反应,放出热量,当温度高于 120°C 时,SEI膜不能保护负极,溶剂可能与金属锂或嵌入的锂发生反应,放出热量,产生气体。SEI膜的热稳定性由碳负极的类型决定,将碳材料表面弱氧化,或使用经还原、掺杂、表面改性的碳材料以及球形或纤维状的碳材料,有助于SEI膜质量的提高^[111],从而提高电池的安全性能。D. D. MacNeil等^[112]研究了六种负极碳材料,结果表明:随着温度的升高,嵌锂的碳负极将首先与电解液发生放热反应,并且反应速度随着碳材料比表面的增加而加速。负极材料中的黏结剂在电池温度升高时与负极活性物质及金属锂发生剧烈的放热反应,是影响锂离子动力电池的安全性的重要因素。A. Du Pasquier等^[113]用DSC方法研究碳负极的热行为,对影响参数进行分析,如锂的嵌入程度、循环次数、比表面积、粘结剂等,认为在 $120\sim 140^\circ\text{C}$,SEI膜转化为 LiCoO_2 ,嵌锂的碳在 300°C 以上与含氟粘结剂反应:



并且两个反应都依赖于嵌锂度和电极的比表面。Zhang等^[114]研究了碳负极在过充时的变化,证实了纯碳与电解液并不发生反应,但是当碳嵌锂后,反应活性随嵌锂深度的增大而增加,并在 230°C 左右出现放热反应。值得注意的是,随电池温度升高,负极表面的SEI膜会被分解,并释放出少量的热。文献^[115, 116]报道了SEI膜的分解温度为 130°C ,随着SEI膜的分解,电解液必然在负极还原以形成新的SEI膜,如此反复,导致电池内部热量和压力不断积累,当温度达到 250°C 时,引发Li或 Li_xC_6 与PVDF剧烈反应,反应热为 1500 J/g 。如果充电时电流密度过大,负极严重极化,导致金属锂沉积。新生态的锂非常活泼,能与溶剂和电解液快速反应生成 Li_2CO_3 、LiF等其它副产物,并释放出大量热量和气体,这也是引发电池不

安全行为的重要因素。研究者对正负极活性物质的比例对安全性的影响进行探讨^[117]，以0.5 C恒流过充电，当电池过充到5 V时，正极配比过量20% 电池的充电电压平台宽达6 hr，而负极过量10%的电池的充电电压平台宽达30 hr，是前者的5倍。这表明负极过量越多，电池的耐过充电的性能越好。

1.2.4 其它手段

锂离子电池的安全性除与以上所述有关之外，还与充放电倍率有关。锂离子电池过充时的热效应与充电电流的平方成正比，电流越高，电池表面温度越高，电池越易发生爆炸^[118, 119]。Tobishima等^[118]用600 mAh的普通柱形电池进行过充试验，电压充至10 V(图1.7)。以1 C、1.5 C电流充电时，电池膨胀但安全气孔没有打开也没有冒烟；以大于2 C电流充电时，电池起火并爆炸。他们认为电解质氧化反应产生的热效应与电流的平方成正比，所以高倍率充电产生的热量也高，导致

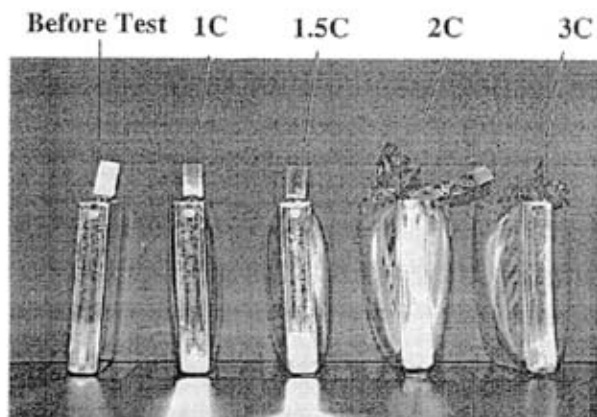


图 1.7 600 mAh 电池过充实验，截至电压 10 V^[118]

电池爆炸。Randolph A. Leising等人^[120]分别用C/10、C/7.5 和 C/5 充电，进行对比试验，充电120 %时，以C/5 充电的电池温度最高，C/10 充电的电池温度最低。有实验分别以0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C的充电倍率对电池进行恒流充电到10 V，用热电偶测定电池内外温度^[117]。结果发现，以0.1 C、0.2 C、0.5 C 过充电时，

电池没有发生破坏; 0.5 C过充电到100%附近(即 LiCoO_2 中的 Li^+ 全部脱出来时)时, 电池外部温度最高达到 108°C , 此时电池的内部温度达到 140°C (相差 32°C), 且内阻突升, 电流下降, 说明该温度已达到了聚烯烃隔膜的熔点; 1 C过充电时, 充到100%附近时电池遭到破坏, 气阀被冲开, 电池外部温度最高达到 105°C , 此时内部温度 192°C (相差 87°C)。这表明, 电流密度对电池过充反应的结果起了关键性的作用。

另外, 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, 在电池顶部安装限压开关等。即当电池内压超过额定值时开关能自动断路, 也可采用正温度系数电阻器(PTC), 其作用是当电池因过充而升温时, 电阻会随着温度的升高而迅速增大, 从而限制过充电电流, 提供更大程度的过充保护。

锂离子电池组管理控制器^[121], 是一种通过内部电池监控电路来限定任何串联电池上的充电和放电电压, 并把放电电流限于可接受的范围。锂离子蓄电池在单个使用时, 配合防过充、过放、过流装置, 安全性可以得到保证; 但是对于组合使用的电池组, 情况就会变得比较复杂, 电池组将会因为其中任何一节电池因过充或过放引起的失配而截止。电池管理控制器, 可以测量单节电池电压并将测得的数值存入可寻址的寄存器, 除电池电压之外, 电池管理系统可提供电池容量的库仑值, 从而在整个的充电和放电周期获得精确的状态指示, 提高系统工作的可靠性。

近几年, 研制了一种新型的正温度系数(PTC) 材料作为锂离子电池用导电剂^[122,123], 构成一种新型的具有PTC效应的电极。这种材料电导率可达到常规锂离子电池用导电剂的要求, 且具有温度敏感性质, 当锂离子电池过热时电阻会急剧增加, 能自发激活阻断充电电流。对锂离子电池进行过充保护。

1.3 本论文的起因和设想

作为电动车辆的配套电源, 锂离子电池的安全性能至关重要。因此, 改善和提高锂离子电池的安全性具有重要意义。为此, 本论文开展了以下研究工作:

(1) 针对锂离子电池的过充安全性问题, 加入功能电解液添加剂, 通过氧化聚合进行过充安全保护。以二甲苯和环己基苯为例进行了研究, 分析其过充安全保护的作用机制, 比较在正常工作环境下, 加入这两种功能添加剂后对电池电

化学性能的影响，并结合实际电池，研究了加有功能电解液 600 mAh 锂离子电池的 3 C、10 V 过充性能。

(2) 采用不同的方法对 LiCoO_2 材料表面进行 Al_2O_3 和 MgO 包覆,测试比较不同包覆物及不同包覆量的 LiCoO_2 材料在正常工作电位和过充电位下的电化学性能,并制备容量为 600 mAh 的锂离子电池,测试 LiCoO_2 材料包覆前后的 3 C、10 V(15 V)过充性能。

参考文献

- [1] Ph. Biensan, B. Simon, J. P. Pérès, et al. On safety of lithium-ion cells[J], J. Power Sources, 1999, 81-82: 906-912
- [2] A. Jossen, V. Spath, H. Doring, J. Garche, Reliable battery operation — a challenge for the battery management system[J], J. Power Sources, 1999, 84: 283-286
- [3] 国家标准GB/T18287-2000《蜂窝电话用锂离子电池总规范》
- [4] P. Arora, R. E. White, M. Doyle, Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries[J], J. Electrochem. Soc., 1998, 145(10): 3647-3667
- [5] Y. Mori, T. Iriyama, T. Hashimoto, et al. Lithium doping/undoping in disordered coke carbons[J], J. Power Sources, 1995, 56(2): 205-208
- [6] J. M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J], Nature, 2001, 414(6861): 359-367
- [7] D. D. MacNeil, J. R. Dahn, Test of Reaction Kinetics Using Both Differential Scanning and Accelerating Rate Calorimetry As Applied to the Reaction of Li_xCoO_2 in Non-aqueous Electrolyte[J], J. Phys. Chem. A, 2001, 105, 4430-4439
- [8] L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, M. Wakihara, The Spinel Phases $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries[J], J. Electrochem. Soc., 1996, 143(1): 178-182
- [9] 陈立泉, 锂离子电池最新动态和进展[J], 电池, 1998, 28(6): 255-257
- [10] M. Armand, in materials for advanced batteries[M], D. W. Murphy, J. Broad head and B. C. H. Steel Editors, 1980, Plenum Press, New York, P. 145.
- [11] 郭炳焜, 徐 徽等《锂离子电池》[M], 中南大学出版社, 2002
- [12] 陈 军, 陶占良, 苟兴龙《化学电源—原理、技术与应用》[M], 化学工业出版社, 2006
- [13] T. Iwahori, Y. Ozaki, A. Funahashi, et al. Development of lithium secondary batteries for electric vehicles and home-use load leveling systems[J], J. Power Sources, 1999, 81-82: 872
- [14] Terrill B. Atwater, Peter J. Cygan, Fee Chan Leung, Man portable power needs of the 21st century: I. Applications for the dismounted soldier. II. Enhanced capabilities through the use of hybrid power sources[J], J. Power Sources, 2000, 91(1): 27-36
- [15] Irwin B. Weinstock, Recent advances in the US Department of Energy's energy storage technology research and development programs for hybrid electric and electric vehicles[J], J. Power Sources, 2002, 110(2): 471-474
- [16] R. Hamlen, G. Au, M. Brundage, M. Hendrickson, et al. US Army portable power programs[J], J. Power Sources, 2001, 97-98: 22-24
- [17] Gerardine G. Botte, Ralph E. White and Zhengming Zhang, Thermal stability of $\text{LiPF}_6\text{-EC:EMC}$ electrolyte for lithium ion batteries[J], J. Power Sources, 2001, 97-98: 570-575
- [18] Hossein Maleki, Guoping Deng, Anaba Anani, Jason Howard, Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components[J], J. Electrochem. Soc., 1999, 146(9): 3224-3229
- [19] Takashi Yamauchi, Koichi Mizushima, et al. Development of a simulator for both property and safety of a lithium secondary battery[J], J. Power Sources, 2004, 163: 99-107
- [20] A.G. Ritchie, Recent developments and likely advances in lithium rechargeable batteries[J], J. Power Sources, 2004, 136: 285-289
- [21] Junwei Jiang, J.R. Dahn, Effects of solvents and salts on the thermal stability of LiC_6 [J], Electrochimica Acta, 2004, 49: 4599-4604
- [22] 王 静, 余仲宝等, 锂离子电池安全性研究进展[J], 电池, 2003, 33: 388-391
- [23] Randolph A. Leising, Marcus J. Palazzo, et al. A study of the overcharge reaction of lithium-ion batteries[J], J.

Power Sources, 2001, 97-98: 681-683

[24] Akira Ohta, Hizuru Koshina, Hiromi Okuno, Hiroyuki Murai, Relationship between carbonaceous materials and electrolyte in secondary lithium-ion batteries[J], J. Power Sources, 1995, 54(1): 6-10

[25] G.Y. Gu, S. Bouvier, C. Wu, et al. 2-Methoxyethyl (methyl) carbonate-based electrolytes for Li-ion batteries[J], Electrochimica Acta, 2000, 45: 3127-3139

[26] Doron Aurbach, Yosef Talyosef, Boris Markovsky, et al. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review[J], Electrochimica Acta, 2004, 50: 247-254

[27] Qingsong Wang, Jinhua Sun, Xiaolin Yao, et al. Thermal stability of $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries[J], Thermochimica Acta, 2005, 437: 12-16

[28] D. D. MacNeila, J.R.Dahna, The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes[J], J. Electrochem. Soc., 2001, 148(11): A1205-A1210

[29] Yong-Kook Choi, Jong-Geun Park, Kwang-il Chung, Properties of passivation film on carbon electrode in $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ electrolytes[J], Microchemical Journal, 2000, 64(3): 227-233

[30] 庄全超, 武山, 刘文元等, 锂离子蓄电池有机电解液添加剂[J], 电源技术, 2002, 26(5): 393-396

[31] 郑洪河, 秦建华, 石磊, 徐仲榆, 锂离子电池阻燃添加剂研究[J], 电池, 2004, 34(3): 189-191

[32] 卜源, 马晓华, 杨清河, 锂离子电池用阻燃电解质研究进展[J], 电池, 2004, 34(5): 379-381

[33] Kang Xu, Michael S. Ding, Shengshui Zhang, Jan L. Allen, T. Richard Jow, Evaluation of Fluorinated Alkyl Phosphates as Flame Retardants in Electrolytes for Li-Ion Batteries I. Physical and Electrochemical Properties[J], J. Electrochem. Soc., 2003, 150(2): A161-A169

[34] Xianming Wang, Eiki Yasukawa, and Shigeaki Kasuya, Nonflammable Trimethyl Phosphate Solvent-Containing Electrolytes for Lithium-Ion Batteries[J], J. Electrochem. Soc., 2001, 148(10): A1058-A1071

[35] Kang Xu, Michael S. Ding, Shengshui Zhang, Jan L. Allen, T. Richard Jow, An Attempt to Formulate Nonflammable Lithium Ion Electrolytes with Alkyl Phosphates and Phosphazenes[J], J. Electrochem. Soc., 2002, 149(5): A622-626

[36] Yoo E. Hyung, Donald R. Vissers, Khalil Amine, Flame-retardant additives for lithium-ion batteries[J], J. Power Sources, 2003, 119-121: 383-387

[37] Qingsong Wang, Jinhua Sun, Xiaolin Yao, Chunhua Chen, 4-Isopropyl Phenyl Diphenyl Phosphate as Flame-Retardant Additive for Lithium-Ion Battery Electrolyte[J], Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(9): A467-A470

[38] Kang Xu, Shengshui Zhang, Jan L. Allen, T. Richard Jow, Nonflammable Electrolytes for Li-Ion Batteries Based on a Fluorinated Phosphate[J], J. Electrochem. Soc., 2002, 149(8): A1079-1082

[39] Suzette Izquierdo-Gonzales, Wentao Li, Brett L.Lucht, Hexamethylphosphoramide as a flame retarding additive for lithium-ion battery electrolytes[J], J. Power Sources, 2004, 135: 291-296

[40] Zhang SS, Xu K, Jow TR, Tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite as a co-solvent for nonflammable electrolytes in Li-ion batteries[J], J. Power Sources, 2003, 113(1): 166-172

[41] J.Arail, Nonflammable methyl nonafluorobutyl ether for electrolyte used in lithium secondary batteries[J], J. Electrochem Soc., 2003, 150(2): A219-A228

[42] YOKOYAMA K, SASANO T, HIWARA A. Fluorine-substituted cyclic carbonate electrolytic solution and battery containing the same [P].USP:6010806, 2000-06-04

[43] Yamaki J, Yamaki I, Egashira M, et al. Thermal studies of fluorinated ester as a novel candidate for electrolyte solvent of lithium metal anode rechargeable cells [J], J. Power Sources, 2001, 102(1-2): 288-293

[44] K. Sato, I. Yamazaki, S. Okada, et al. Mixed solvent electrolytes containing fluorinated carboxylic acid esters to improve the thermal stability of lithium metal anode cells[J], Solid State Ionics, 2002, 148(3-4): 463-466.

[45] Smart M C, Ratnakumar B V, Ryan-Mowrey V S, et al. Improved performance of lithium-ion cells with the

- use of fluorinated carbonate-based electrolytes[J], *J. Power Sources*, 2003, 119-121: 359-367.
- [46] Shin-ichi Tobishima, Koji Takei, Yoji Sakurai, Jun-ichi Yamaki, Lithium ion cell safety[J], *J. Power Sources*, 2000, 90(2): 188-195
- [47] Gerardine G. Botte, Ralph E. White, Zhengming Zhang, Thermal stability of $\text{LiPF}_6\text{-EC:EMC}$ electrolyte for lithium ion batteries[J], *J. Power Sources*, 2001, 97-98: 570-575
- [48] Noriko Katayama, Tetsuya Kawamura, Yasunori Baba, Jun-ichi Yamaki, Thermal stability of propylene carbonate and ethylene carbonate-propylene carbonate-based electrolytes for use in Li cells[J], *J. Power Sources*, 2002, 109(2): 321-326
- [49] J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, et al. The use of accelerating rate calorimetry (ARC) for the study of the thermal reactions of Li-ion battery electrolyte solutions[J], *J. Power Sources*, 2003, 119-121: 794-798
- [50] Tetsuya Kawamura, Arihisa Kimura, Minato Egashira, et al. Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells[J], *J. Power Sources*, 2002, 104(2): 260-264
- [51] Pankaj Arora, Ralph E. White, Marc Doyle, Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries[J], *J Electrochem Soc.*, 1998, 145(10): 3647-3667
- [52] D. D. MacNeila, and J. R. Dahn, The Reactions of $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ with Nonaqueous Solvents at Elevated Temperatures[J], *J Electrochem Soc.*, 2002, 149(7): A912-A919
- [53] Qingsong Wang, Jinhua Sun, Xiaolin Yao, Chunhua Chen, Thermal stability of $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries[J], *Thermochimica Acta*, 2005, 437: 12-16
- [54] Abraham K M, Pasquariello D M, Overcharge Protection of Secondary Nonaqueous Batteries[P]. CA1306003, 1992-08-04
- [55] Abraham K M, Pasquariello D M, Willstaedt E B, et al. n-butylferrocene for overcharge protection of secondary lithium batteries[J], *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(6): 1856-1857
- [56] Golovin M N, Wilkinson D P, Dudley J T, et al. Application of metallocenes in rechargeable lithium batteries for overchargeable protection[J], *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(1): 5-10
- [57] Cha C S, Ai X P, Yang H X, Ploypyridine complexes if iron used as redox shuttles for overcharge protection of secondary lithium batteries[J], *J. Power Sources*, 1995, 54 (2): 255 - 258
- [58] Momoe Adachi, Koichi Tanaka, Koji Sekai, Aromatic Compounds as Redox Shuttle Additives for 4 V Class Secondary Lithium Batteries[J], *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146 (4): 1256-1261
- [59] Lifan Xiao, Xinping Ai, Yuliang Cao, Hanxi Yang, Electrochemical behavior of biphenyl as polymerizable additive for overcharge protection of lithium ion batteries[J], *Electrochimica Acta*, 2004, 49(24): 4189-4196
- [60] S. Tobishima, Y. Ogino, Y. Watanabe, Influence of electrolyte additives on safety and cycle life of rechargeable lithium cells[J], *J. Appl. Electrochem.*, 2003, 33: 143-150.
- [61] 肖利芬, 艾新平, 曹余良, 联苯用作锂离子电池过充安全保护剂的研究[J], *电化学*, 2003, 9(1): 23-29
- [62] X. M. Feng, X. P. Ai, H.X. Yang, Possible use of methylbenzenes as electrolyte additives for improving the overcharge tolerances of Li-ion batteries[J], *J. Appl. Electrochem.*, 2004, 34: 1199 - 1203
- [63] L. M. Moshurchak, C. Buhrmester, J. R. Dahn, Spectroelectrochemical Studies of Redox Shuttle Overcharge Additive for LiFePO_4 -Based Li-Ion Batteries[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(6): A1279-A1282
- [64] Jun Chen, Claudia Buhrmester, J. R. Dahn, Chemical Overcharge and Overdischarge Protection for Lithium-Ion Batteries[J], *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(1): A59-A62
- [65] J. R. Dahn, Junwei Jiang, L. M. Moshurchak, et al. High-Rate Overcharge Protection of LiFePO_4 -Based Li-Ion Cells Using the Redox Shuttle Additive 2,5-Ditertbutyl-1,4-dimethoxybenzene[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(6): A1283-A1289
- [66] Jyh-Tsung Lee, Mao-Sung Wu, Fu-Ming Wang, et al. Effects of Aromatic Esters as Propylene Carbonate-Based Electrolyte Additives in Lithium-Ion Batteries[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(9):

A1837-A1843

- [67]胡传跃, 李新海, 王志兴, 郭华军, 锂离子电池电解液过充添加剂的行为[J], 中国有色金属学报, 2004, 14(12): 2125-2130
- [68] L. F. Xiao, X. P. Ai, Y. L. Cao, Y. D. Wang, H.X. Yang, A composite polymer membrane with reversible overcharge protection mechanism for lithium ion batteries[J], *Electrochemistry Communications*, 2005, 7: 589-592
- [69] Guoying Chen, Thomas J. Richardson, Overcharge Protection for Rechargeable Lithium Batteries Using Electroactive Polymers[J], *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(2): A23-26
- [70] Guoying Chen, Karen E. Thomas-Alyea, et al. Characterization of an electroactive polymer for overcharge protection in secondary lithium batteries[J], *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 4666-4673
- [71] Kazuma Kumai, Hajime Miyashiro, Yo Kobayashi, et al, Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell[J], *J. Power Sources*, 1999, 81-82: 715-719
- [72] Xianming Wang, Eiki Yasukawa, and Shigeaki Kasuya, Nonflammable Trimethyl Phosphate Solvent-Containing Electrolytes for Lithium-Ion Batteries[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(10): A1058-A1071
- [73] Shin-ichi Tobishima, Jun-ichi Yamaki, A consideration of lithium cell safety[J], *J. Power Sources*, 1999, 81-82: 882-886
- [74] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, et al. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries[J], *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 1423-1439
- [75] Takahisa Ohsaki, Takashi Kishi, Takashi Kuboki, et al. Overcharge reaction of lithium-ion batteries[J], *J. Power Sources*, 2005, 146: 97-100
- [76] Jee-Sun Shin, Chi-Hwan Han, Un-Ho Jung, Effect of Li_2CO_3 additive on gas generation in lithium-ion batteries[J], *J. Power Sources*, 2002, 109(1): 47-52
- [77] M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, AC impedance of the $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ electrode[J], *Solid-State Ionics*, 1986, 18-19(2): 794-798
- [78] J. N. Reimers, J. R. Dah, Electrochemical and in-situ X-ray diffraction studies of lithium interaction in Li_xCoO_2 [J], *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 138(8): 2091-2097
- [79] 李晓干, 仇卫华, 郝广明, 白厚善, 锂离子电池正极材料 LiCoO_2 抗过充性能[J], 电池, 2002, 32(1): 19-21.
- [80] Qingsong Wang, Jinhua Suna, Xiaolin Yao, et al. Thermal stability of $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries[J], *Thermochimica Acta*, 2005, 437: 12-16
- [81] Maleki H, Howard J N, Role of the cathode and anode in heat generation of Li-ion cells as a function of state of charge[J], *J. Power Sources*, 2004, 137(1): 117-127
- [82] D. D. MacNeila, and J. R. Dahn, The Reactions of $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ with Nonaqueous Solvents at Elevated Temperatures[J], *J Electrochem Soc.*, 2002, 149(7): A912-A919
- [83] Randolph A. Leising, Marcus J. Palazzo, Esther Sans Takeuchi, Kenneth J. Takeuchi, Abuse testing of lithium-ion batteries characterization of the overcharge reaction of $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ cells[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(8): A 838-A844
- [84] Seung-Taek Myung, Naoaki Kumagai, Shinichi Komaba, Hoon-Taek Chung, Effects of Al doping on the microstructure of LiCoO_2 cathode Materials[J], *Solid State Ionics*, 2001, 139: 47-56
- [85] 郝万君, 陈岗, 史延慧, Al掺杂对 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 材料结构的影响[J], 高等学校化学学报, 2001, 22(2): 175-178
- [86] H. Tukamoto and A. R. West, Electronic Conductivity of LiCoO_2 and Its Enhancement by Magnesium Doping[J], *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(9): 3164-3168
- [87] M. Mladenov, R. Stoyanova, E. Zhecheva, S. Vassilev, Effect of Mg doping and MgO -surface modification

- on the cycling stability of LiCoO_2 electrodes[J], *Electrochemistry Communications*, 2001, 3: 410-416
- [88] S. Madhavi, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, S. F. Y. Li, Effect of Cr dopant on the cathodic behavior of LiCoO_2 [J], *Electrochimica Acta*, 2002, 48(3): 219-226
- [89] 王德全, 高英, 高洪森等, 氧化镍钴锂材料性能研究及其应用[J], *电池*, 2002, 32: 73-75
- [90] 庞明, 甘学锋, 掺杂Nd对 LiCoO_2 的结构和电化学性能的影响[J], *安徽化工*, 2005, 3: 43-44
- [91] R. Alcantara, P. Lavela, and J. L. Tirado, Structure and Electrochemical Properties of Boron-Doped LiCoO_2 [J], *J. Solid-State Chem.*, 1997, 134(2): 256-273
- [92] Jaephil Cho and Geunbae Kim, Enhancement of Thermal Stability of LiCoO_2 by LiMn_2O_4 Coating[J], *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, 2 (6): 253-255
- [93] Jaephil Cho, Tae-Gon Kim, Chunjoong Kim, et al. Comparison of Al_2O_3 - and AlPO_4 -coated LiCoO_2 cathode materials for a Li-ion cell[J], *J. Power Sources*, 2005, 146: 58-64
- [94] Zhaoxiang Wang, Lijun Liu, Liquan Chen, Xuejie Huang, Structural and electrochemical characterizations of surface-modified LiCoO_2 cathode materials for Li-ion batteries[J], *Solid State Ionics*, 2002, 148: 335-342
- [95] Jaephil Cho, Yong Jeong Kim, Byungwoo Park, LiCoO_2 Cathode Material That Does Not Show a Phase Transition from Hexagonal to Monoclinic Phase[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(10): A1110-A1115
- [96] A. M. Kannan, L. Rabenberg, A. Manthiram, High Capacity Surface-Modified LiCoO_2 Cathodes for Lithium-Ion Batteries[J], *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(1): A16-A18
- [97] Zhaoxiang Wang, Chuan Wu, Lijun Liu, et al. Electrochemical Evaluation and Structural Characterization of Commercial LiCoO_2 Surfaces Modified with MgO for Lithium-Ion Batteries[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(4): A466-A471
- [98] Jaephil Cho, Chan-Soo Kim, Sang-Im Yoo, Improvement of Structural Stability of LiCoO_2 Cathode during Electrochemical Cycling by Sol-Gel Coating of SnO_2 [J], *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000, 3(8): 362-365
- [99] Zhongru Zhang, Zhengliang Gong, and Yong Yang, Electrochemical Performance and Surface Properties of Bare and TiO_2 -Coated Cathode Materials in Lithium-Ion Batteries[J], *J. Phys. Chem., B*, 2004, 108: 17546-17552
- [100] Jaephil Cho, Tae-Joon Kim, Jisuk Kim, Mijung Noh, Byungwoo Park, Synthesis, Thermal, and Electrochemical Properties of AlPO_4 -Coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Materials for a Li-Ion Cell[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(11): A1899-A1904
- [101] Jaephil Cho, Dependence of AlPO_4 coating thickness on overcharge behaviour of LiCoO_2 cathode material at 1C and 2C rates[J], *J. Power Sources*, 2004, 126: 186-189
- [102] Jaephil Cho, Joon-Gon Lee, Byoungsoo Kim, and Byungwoo Park, Effect of P_2O_5 and AlPO_4 Coating on LiCoO_2 Cathode Material[J], *Chem. Mater.*, 2003, 15: 3190-3193
- [103] Wang Hong, Chen Ming-Cai, Modification of LiCoO_2 by Surface Coating with $\text{MgO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ for High-Performance Lithium-Ion Battery[J], *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(2): A82-A85
- [104] Y.J. Kang, J.H. Kim, S.W. Lee, Y.K. Sun, The effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ coating on the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary battery[J], *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 4784-4791
- [105] Seung-Taek Myung, Kentarou Izumi, Shinichi Komaba, Yang-Kook Sun, Hitoshi Yashiro, Naoaki Kumagai, Role of Alumina Coating on Li-Ni-Co-Mn-O Particles as Positive Electrode Material for Lithium-Ion Batteries[J], *Chem. Mater.*, 2005, 17: 3694-3704
- [106] L.J. Fu, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu, Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries[J], *Solid State Sciences*, 2006, 8: 113-128
- [107] Ho-Jin Kweon, Sue Joo Kim, Dong Gon Park, Modification of Li Ni Co O by applying a surface coating of MgO [J], *J. Power Sources*, 2000, 88: 255-261
- [108] Hyung-Wook Ha, Kyung Hee Jeong, Nan Ji Yun, Ming Zi Hong, Keon Kim, Effects of surface modification

- on the cycling stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ electrodes by CeO_2 coating[J], *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 3764-3769
- [109] Hang Shi, Coke vs. Graphite as anodes for lithium-ion batteries[J], *J. Power Sources*, 1998, 75: 64-72
- [110] 仇卫华, 张 刚, 卢世刚, 刘庆国, 锂离子电池负极材料——树脂包覆石墨的性能[J], *电源技术*, 1999, 23(2): 7-10
- [111] 唐致远, 陈玉红, 卢星河, 谭才渊, 锂离子电池安全性的研究[J], *电池*, 2006, 36(1): 74-76
- [112] MacNeil D D, Larcher D, Dahn J R, Comparison of the reactivity of various carbon electrode materials with electrolyte at elevated temperature[J], *J. Electrochem Soc.*, 1999, 146(10): 3596-3602
- [113] A. Du Pasquier, F. Disma, Sowmerf A. S. Gozdz, Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries[J], *J. Electrochem Soc.*, 1998, 145(2): 472-477
- [114] Z. Zhang, D. Fouchard and J.R. Rea, Differential scanning calorimetry material studies: implications for the safety of lithium-ion cells[J], *J. Power Sources*, 1998, 70(1): 16-20
- [115] Ph. Biensan, B. Simon, J. P. Pérès, et al. On safety of lithium-ion cells[J], *J. Power Sources*, 1999, 81-82: 906-912
- [116] Felix Joho, Petr Nova'k, Michael E. Spahr, Safety Aspects of Graphite Negative Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries[J], *J. Electrochem Soc.*, 2002, 148(8): A1020-A1024
- [117] 覃迎峰, 周震涛, 锂离子动力电池过充行为的研究(摘要), *电池工业*, 2004, 9(5): 238
- [118] Shin-ichi Tobishima, Jun-ichi Yamaki, A consideration of lithium cell safety[J], *J. Power Sources*, 1999, 81-82: 882-886
- [119] Randolph A. Leising, Marcus J. Palazzo, et al. A study of the overcharge reaction of lithium-ion batteries[J], *J. Power Sources*, 2001, 97-98: 681-683
- [120] Randolph A. Leising, Marcus J. Palazzo, Esther Sans Takeuchi, Kenneth J. Takeuchib, Abuse testing of lithium-ion batteries characterization of the overcharge reaction of LiCoO_2 /graphite cells[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(8): A838-A844
- [121] Dave Heacock, 锂离子电池组管理控制器[J], *电子产品世界*, 1999, 10: 38
- [122] Makiko Kise, Shoji Yoshioka, Kouji Hamand, Development of PTC Functional Cathode for Lithium Rechargeable Batteries[J], *Electrochemistry*, 2004, 72(9): 641
- [123] 问立宁, 用于锂离子电池热安全保护的正温度系数材料[J], *北京理工大学学报*, 2004, 24(7): 653-656

第二章 实验仪器和方法

2.1 实验试剂

为了加强本论文实验结果与目前锂离子电池实际的相关性,本文所使用的材料均采用目前锂离子电池工业化生产用原材料。

- 1) 正极材料: 钴酸锂材料(天津巴莫), 异丙醇铝(AR), 硝酸镁(AR)
- 2) 负极材料: 金属锂(AR), 碳黑(河南焦作)
- 3) 导电剂: Super-P(上海杉杉)
- 4) 黏合剂: 正极用聚二偏氟乙烯 PVDF(KYNAR 761, 美国), 负极 CMC(BVH8, 赫克力化工江门有限公司)
- 5) 增塑剂: SBR(赫克力化工江门有限公司)
- 6) 溶剂: N-甲基-吡咯烷酮 NMP(AR, 南扬), 丙酮(AR, 上海燕山石化), 无水乙醇(AR), 草酸(AR)
- 7) 电解液: 本论文所用电解液均来自张家港国泰华荣化工新材料有限公司
- 8) 电解液添加剂: 环己基苯(AR), 二甲苯(AR)
- 9) 隔膜: Celegard 2500 隔膜
- 10) 集流体: 正极 25 μm 铝箔($\Phi=17\text{ mm}$), 负极 25 μm 铜箔

2.2 实验电池的制作和装配

2.2.1 微电极

将直径为 25 μm 的铂丝一端与导线相连, 另一端与玻璃管熔封在一起, 导线出口端用环氧树脂密封。将封有铂丝的玻璃管端口磨平抛光, 制成铂微电极。将微电极放入王水中煮沸 5 分钟, 然后在超声波振荡器中依次用蒸馏水、丙酮振荡洗涤后吹干, 在光滑纸面上碾磨压入钴酸锂粉末。将电极、电解池和其他工具放入手套箱中(手套箱中 O_2 、 H_2O 的含量均在 1 ppm 以内), 用金属锂作对电极和参比电极, 加入适量电解液后用石蜡封住电解池的开口处, 防止空气中的水分进入, 然后移出手套箱。

2.2.2 扣式电池

(1) 原材料、集流体的预处理

实验前, 将正极材料和导电剂在 120 $^{\circ}\text{C}$ 、黏合剂在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 12 小时,

去除材料中的水分。扣式电池用上、下盖用丙酮清洗后在 80℃ 下真空干燥 4 小时，随后转入手套箱中保存。在冲床中利用模具将正极用集流体制成直径为 1.6 cm 的圆，用氧化铝耐水砂纸进行表面粗糙化，然后在丙酮溶液中进行超声清洗，出去表面的油脂，然后用去离子水清洗，最后在 0.1 M 草酸溶液中浸泡，除去表面氧化物，再用蒸馏水冲洗干净，在 80℃ 下真空干燥 4 小时后备用。

(2) 浆料的制备

将称量好的 PVDF 粘合剂与溶剂 NMP 按质量比 1: 14 混合后，利用磁力搅拌器搅拌约 6 小时制成粘合剂溶液，将实验活性材料、导电剂、粘合剂固含量按照质量比 85: 7: 8 混合后，放入玛瑙球磨罐中，加入玛瑙球，在球磨机上先以 100 转/分钟球磨半个小时，后把转速慢慢调为 175 转/分钟，球磨 8 小时。球磨机为南京大学仪器厂生产的 QM-ISP(2L)行星式球磨机。

(3) 极片的制备

将制备好的浆料均匀涂覆在处理过的集流体上，集流体在涂覆前要先称重。然后将极片放在真空干燥箱中，80℃ 干燥 12 小时，用粉末压力机以 6 MPa 压力成型，再次称重。放入手套箱中进行组装。

(4) 电池的组装

将极片、扣子和其他工具放入手套箱中，按照图 2.1^[1]，将下盖、极片、隔膜放好，加入适量电解液，盖上含锂片的上盖，封口。把装好的电池移出手套箱，用封口机冲压封口密封。纽扣电池型号 R2025。

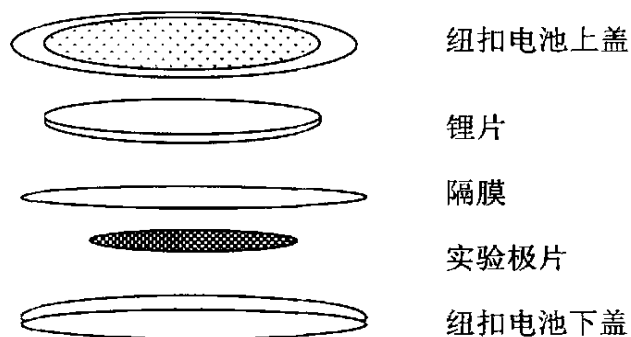


图 2.1 扣式电池装配示意图

2.2.3 液态软包装锂离子电池

正极膜的制备：将称量好的 PVDF 粘合剂与溶剂 NMP 按质量比 1: 15 混合后，利用磁力搅拌器搅拌约 6 小时制成粘合剂溶液，按照一定的质量比加入正极活性材料和导电剂，使用多功能电动搅拌器搅拌 12 小时。在涂布机上均匀涂抹于集流体铝箔上，在 150℃ 条件下烘干，然后在对辊机上轧压成型(厚 0.1-0.2 mm)。

负极膜的制备：将 CMC 和水按质量比 1: 12 混合搅拌成均一溶液，按照一定的质量比加入负极活性材料和导电剂，使用多功能电动搅拌器搅拌 12 小时。在涂布机上均匀涂抹于集流体铝箔上，在 150℃ 条件下烘干，然后在对辊机上轧压成型(厚 0.1-0.2 mm)。

将 Celegard 2500 隔膜与制备好的正极膜、负极膜在卷绕机上卷绕成设计容量为 600 mAh 的锂离子电池电芯。在手套箱中，将制备好的电芯放入铝塑膜包装袋中，加入适量电解液，静止 6 小时，真空热压封口。

2.3 电池的化成和过充

(1) 扣式电池按照以下程序在新威恒流充放电仪上进行化成：

- 1、静置 5 min
- 2、0.2 C 恒流充电至 4.2 V
- 3、4.2 V 恒压充电至 0.02 C
- 4、静置 5 min
- 5、0.2 C 恒流放电至 2.8 V
- 6、跳转第一步重复一次
- 7、停止

(2) 液态软包装锂离子电池按照以下程序在 Arbin 充放电仪上进行化成：

- 1、静置 10 min
- 2、0.1 C 恒流充电至 2.5 V
- 3、0.2 C 恒流充电至 4.2 V
- 4、4.2 V 恒压充电至 0.05 C
- 5、静置 10 min
- 6、0.2 C 恒流放电至 3.0 V
- 7、跳转第一步重复两次

8、停止

(3) 电池的过充测试

将化成后的锂离子电池按照图 2.2 连接好，在恒电流仪上按照化成后的实际电池容量进行 3 C、10 V 过充，通过数字万用表记录电压随时间的变化。

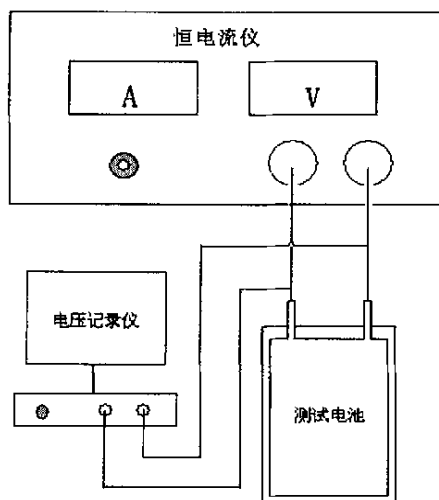


图 2.2 电池过充示意图

2.4 实验中采用的仪器方法

(1) X—射线粉末衍射(XRD)^[2-5]

利用 X—射线研究晶体结构中的各类问题，主要是通过 X—射线在晶体结构中产生的衍射现象进行的。每种晶体所产生的衍射花样都反映出晶体内部的原子分布规律，概括地讲，一个衍射花样的特征可以认为由两个方面组成，一方面是衍射线在空间的分布规律(成为衍射几何)，另一方面是衍射线的强度。衍射线的分布规律是由晶胞的大小、形状和位向决定的，而衍射线的强度则取决于原子在晶胞中的位置、数量和种类。

XRD 是目前测定晶体结构的重要手段表征手段，它是将 X 射线照射到晶体上，当晶面取向满足 Bragg 反射条件： $2d\sin\theta = n\lambda$ (d 为原子面间距， θ 为入

射线或反射线与反射面的夹角,一般把 2θ 称为衍射角, λ 为入射波波长), 晶面上的反射粒子发生最强的衍射。每种晶体物种都有自己的衍射图, 其强度和峰位置都是一定的, 通过从所测的 XRD 曲线谱峰的位置和相对强度, 与标准卡片对照就可以鉴别材料的物相和相对含量。

X-射线粉末衍射法的优点是所需样品量少, 样品不被破坏, 被广泛应用于多晶混合物的定性分析, 例如晶相鉴别、同一物质的不同晶态、含水物与无水物、以及结晶水不同的化合物的鉴别。

本文中使用的 X-射线衍射仪由 Philips Panalytical 分析仪器厂生产, 型号: Panalytical X-pert, 采用 Cu K α 靶, λ 为 0.154 nm, 电流 30 mA, 电压 40 KV, 采用石墨单色器, 配备超能探测器, 扫描步长 0.0167° /秒, 每步时间 13 秒。

(2) 扫描电子显微镜(SEM)^[5, 6]

扫描电子显微镜是对材料的表面形貌以及尺寸大小进行表征的重要手段。它突破了光学显微镜由于可见光波长造成的分辨率的限制, 放大倍率大大提高, 能够在纳米尺度上对材料进行研究。而且扫描电子显微镜的景深比大, 扫描出的图象富有立体感, 提供的表面信息全面, 所观察的样品制备简单, 可以观察样品不同面的情况。在对样品的表面形貌进行观察的同时, 还可以利用电子束和样品的相互作用对样品进行成分分析和结构分析。利用扫描电镜表征时要求样品必须导电, 否则被高速电子束轰击的样品会因为表面充电而发生放电作用, 导致所得到的图像扭曲变形。

图 2.3 为扫描电镜工作原理示意图, 扫描电子显微镜的成像原理和一般光学显微镜有很大的不同, 扫描电镜与电视相似, 是在阴极射线管(CRT)荧光屏上扫描成像。由电子枪发出的电子束在加速电压的作用下, 经过三个磁透镜聚焦成直径为 5 nm 或更细的电子束, 在扫描线圈的控制下, 使电子束在试样表面进行逐点扫描, 电子与试样作用产生二次电子, 背散射电子等各种信息。观察试样形貌时, 监测器主要是收集二次电子和部分背散射电子, 信号随着试样表面形貌的不同而发生变化, 从而产生信号衬度, 经放大器放大后, 调制显像管的亮度。由于显像管的偏转线圈和镜筒中的扫描线圈的电流是同步的, 所以监测器逐点捡取的二次电子信号将一一对应地调制 CRT 上相应各点的亮度, 从而获得试样的放大像。扫描电镜的放大倍率是电子束在试样上扫描幅度与显像管扫描幅度之比。扫

描电镜的分辨率由照射到试样上电子束斑点的之实际大小来决定,一般为几个纳米。

本文实验所用扫描电子显微镜为德国里奥电镜有限公司生产的 LEO1530 场发射扫描电子显微镜,加速电压为 20 kV。测试锂离子电池隔膜之前用真空喷镀在隔膜表面覆盖上一层 5 nm 的金膜,使得隔膜表面和基座之间成为一个导体。

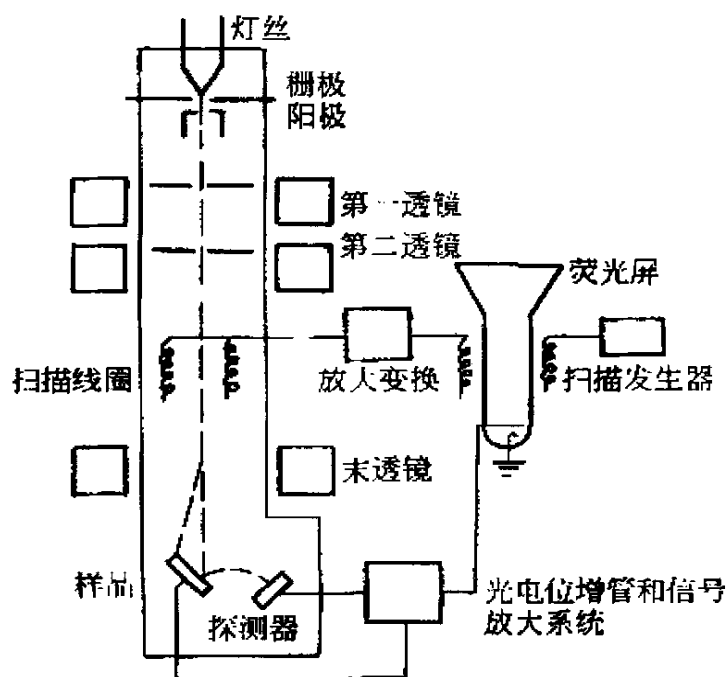


图 2.3 扫描电镜工作原理示意图^[5]

(3) X 射线能谱仪(EDS)^[5]

X 射线能谱仪是扫描电镜的一个重要附件,利用它可以对试样进行元素定性、半定量和定量分析。其特点是探测效率高,可同时分析多种元素。图 2.4 为其工作原理示意图:从试样中产生的 X 射线被 Si(Li)半导体检测,得到电荷脉冲信号经前置放大器和主放大器转换放大得到与 X 射线能量成正比的电压脉冲信号后,送到脉冲处理器进一步放大再经模数转换器(ADC)转换成数字信号送入多道分析器(MCA)由计算机处理后,在显示器上显示分析结果并由打印机打印。

本文实验所用的 X 射线能谱仪是美国 PHI 物理电子公司生产的 PHI 660 SAM 扫描俄歇微探针能谱仪，分析器能量分辨率为 0.6%。

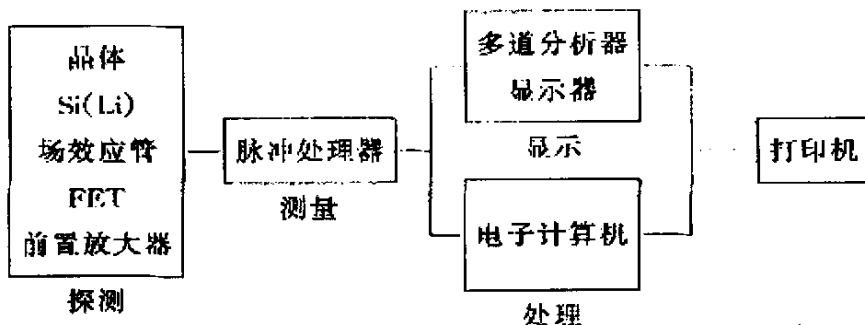


图 2.4 能谱仪工作原理示意图^[5]

(4) 透射电子显微镜(TEM)^[7, 8]

透射电镜是纳米材料研究中的重要表征手段，特别是高分辨透射电镜的分辨率已经达 0.1 nm，可以用来分析纳米材料的微结构。

图 2.5 为透射电镜的光路原理示意图：电子从透射电镜电子枪中射出，经过光学系统聚焦以后，均匀照射在样品表面。入射电子与样品物质相互作用，产生弹性和非弹性散射，从而使穿过样品的电子携带了样品本身的大小、形貌、组织和结构信息。透射出试样的电子经物镜、中间镜、透射镜的三级磁透射镜放大投影在观察图形的荧光屏上，荧光屏把电子强度分布转变为人眼可见的光强分布，于是在荧光屏上显示出与样品大小、形貌、组织、结构相应的图像。高放大倍数成像时，样品经物镜放大后在物镜和中间镜之间成第一级实像，中间镜以物镜的像为物进行放大，在投影镜上方成第一级放大像，投影镜以中间镜像为物进行放大，在荧光屏或照相底板上成终像，可以获得高达 20 万倍的电子图像；中放大倍数成像时，调节物镜的励磁电流，使物镜成像于中间镜之下，中间镜以物镜像为“虚像”，在投影镜上方形成缩小的实像，经投影镜放大后在荧光屏或照相底板上成终像，可以获得几千至几万倍的电子图像；低放大倍数成像时，关闭物镜，减弱中间镜励磁电流，使中间镜起着长焦距物镜的作用，成像于投影镜之上，经

投影镜放大后成像于荧光屏上, 获得 100-300 倍视域较大的图像, 为检查样品和选择、确定高倍观察区提供方便。现代生产的高分辨透射电镜其成像放大系统大多有 4-5 个成像透镜, 成像放大倍数可高达 100 万倍。

本文使用的是荷兰 Philips-FEI 公司生产的 Tecnai F30 300 kV 透射电子显微镜。

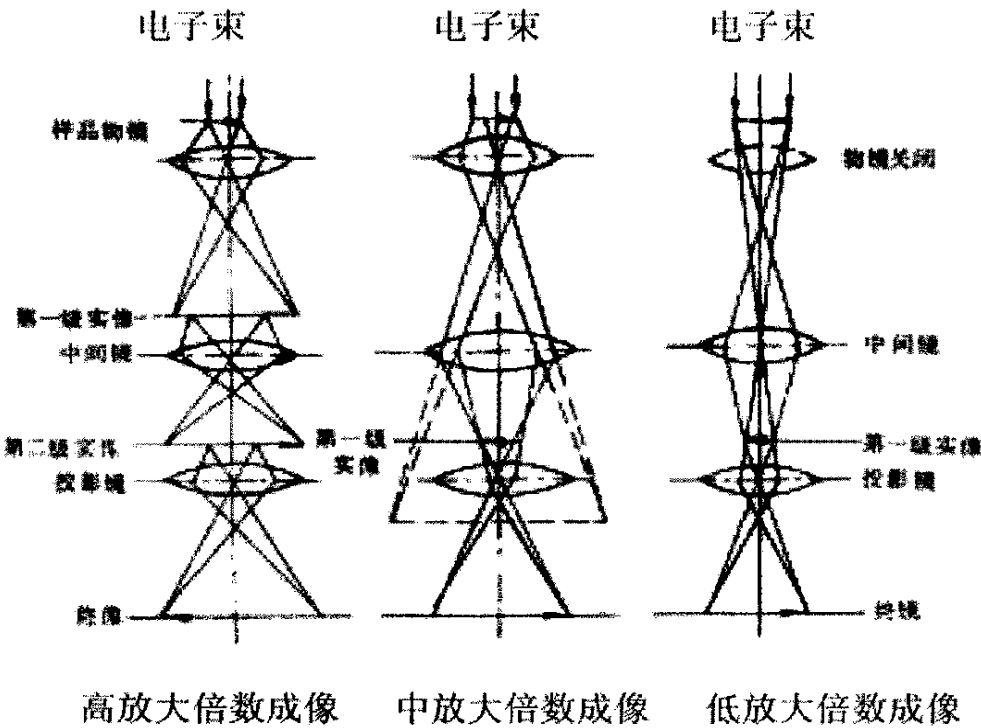


图 2.5 透射电镜工作原理示意图^[8]

(5) 热重/差热分析(TG/DTA)^[5]

物质在加热和冷却过程中, 随着结构、相态和化学性质的变化, 常常会伴有相应的质量、温度、热量以及机械、光、电、磁、声等物理性质的变化。热重法是对试样的质量随以恒定速度变化的温度或在等温条件下随时间变化而产生的改变量进行测量的一种动态技术, 在热分析技术中热重法的使用最为广泛, 这种研究是在静止的或流动着的活性或惰性气体环境中进行的。

由热重法记录的质量变化对温度的关系曲线称热重曲线(TG 曲线), 它表示

过程的失重累积量,属积分型,从热重曲线可得到试样组成、热稳定性、热分解温度、热分解产物和热分解动力学等有关数据。同时还可以获得试样质量变化率与温度或时间的关系曲线,即微商热重曲线(DTG 曲线)。微商热重分析主要用于研究不同温度下试样质量的变化速率,因此它对确定分解的开始阶段温度和最大分解速率时的温度特别有用。

图 2.6 为差热分析的结构示意图,是指在程序控制温度下,测量物质和参比物的温度差随时间或温度的变化。当试样发生任何物理或者化学变化时,所释放或吸收的热量使样品温度高于或低于参比物的温度,从而相应地在差热曲线上得到放热或吸热峰,如图 2.7。由于现代差热分析仪的检测灵敏度很高,因此它能检测出试样中所发生的各种物理和化学变化,如晶型的变化、比热容、相变和分解反应等。

本文所用的同步热分析仪为日本 Perkin Elmer 公司生产的 Pyris Diamond TG/DTA 同步热分析仪。在 N_2 气氛下操作,气流溢出压力为 0.8 MPa,电压为 110 V。

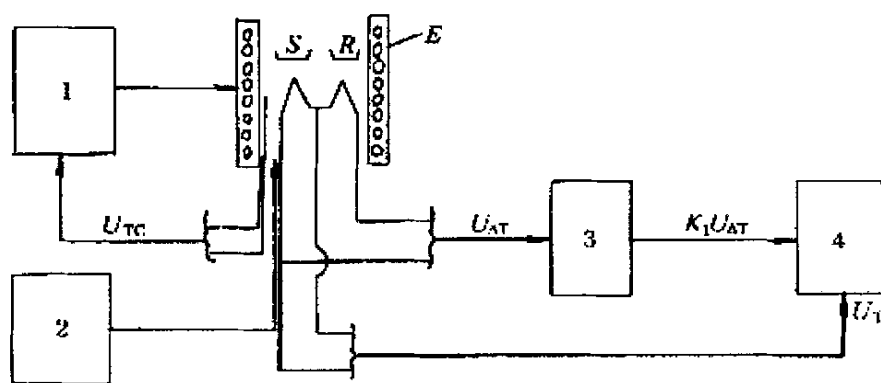


图 2.6 DTA 示意图

S—试样； R—参比物； E—电炉； U_{TC} —由控温热电偶送出的毫伏信号； U_T —由试样下的热电偶送出的毫伏信号； $U_{\Delta T}$ —由差示热电偶送出的毫伏信号

1—温度程序控制器； 2—气氛控温； 3—差热放大器； 4—记录仪

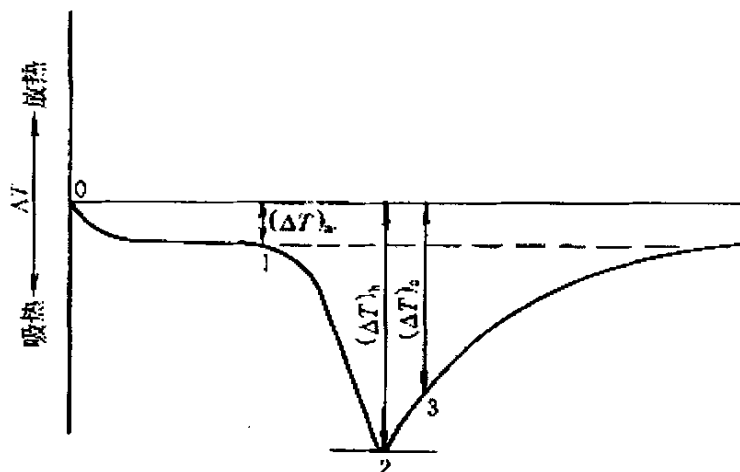


图 2.7 DTA 热转变曲线

1—反应起始点； 2—峰顶； 3—反应终点

(6) 循环伏安技术(CV)^[9, 10]

循环伏安技术(CV)是目前电化学实验室中最常用的实验手段之一,这是因为 CV 发具有实验设备简单、检测灵敏度高、测定时间短。获得的信息丰富、理论模型成熟等优点。

循环伏安技术(CV)是线性扫描伏安法的一种,其方法原理如下:根据实验要求选择某一电位为初始电位,控制研究电极的电位按指定的方向和扫描速度随时间线性变化,当电极电位扫描到某一电位后再以相同的速度逆向扫描直至初始电位,同时测量极化电流随电极电位的变化关系。在循环伏安技术(CV)中扫描速度对于我们所获得的信号有非常大的影响,利用峰电流与扫描速度关系可以获得一些动力学信息。如果扫描速度过快,则双层电容的充电电流和溶液的欧姆电阻的影响会明显增大,对电化学信息的获取不利;如果扫描速度太慢,则由于电流的降低,检测的灵敏度会降低。为了研究锂离子电池体系的稳定过程,我们一般使用比较慢的扫描速度(0.5 mV/s 以下,铂微电极扫描速度为 20 mV/s)。

循环伏安技术(CV)的主要参数是峰电流和峰电位,根据 CV 图中峰的情况,可以知道检测电位区间所发生的电化学反应、反应中间产物的特点、稳定与否、

电极反应的可逆性等等。

所用的测试电池在手套箱中装配成两电极体系，在 EG&G PAR 公司 273A 恒电位/恒电流仪上进行，恒电位仪通过 GPIB 卡与计算机相连，通过 M270 软件对仪器进行监控。

(7) 交流阻抗技术(EIS)^[11]

电化学交流阻抗谱技术(AC Impedance/EIS)是最基本的电化学研究方法之一，在涉及表面反应行为的研究中具有重要作用。

电极和溶液相接形成的界面是发生电荷转移反应的场所。测定电流通过界面时得到的有关电极方面的信息，可以帮助我们了解界面的物理性质以及反应进行的情况。用电化学方法最容易测定的是电压和电流，而电压和电流相关联的阻抗。阻抗包括电阻、电容、电感等。交流阻抗技术是通过控制电极电流(或电位)使之按正弦波规律随时间变化，同时测量作为其响应的电极电位(或电流)随时间的变化规律。其优点是可以通过叠加不同频率的正弦波来观察电化学过程对频率的响应，将一个体系中发生的几个反应过程比较容易的分离开，并同时对它们进行分析。

所用的测试电池在手套箱中装配成两电极体系，在德国 Zahner 公司生产的 IM6 型阻抗频谱分析仪上完成。所有实验均在室温下进行。

参考文献:

- [1] 黄镇财, 新型锂离子电池负极材料的研究—Sn-Ni 合金及碳纳米管复合材料的制备、表征及性能[D], 厦门大学理学硕士论文, 厦门, 2003
- [2] 赵藻藩, 周性尧, 张梧铭, 赵文宽编, 《仪器分析》[M], 高等教育出版社, 北京, 1990
- [3] 钱逸泰等 著, 《结晶化学导论》[M], 中国科学技术大学出版社, 合肥, 1990
- [4] 马礼敦 编著, 《近代 X 射线多晶体衍射—实验技术与数据分析》[M], 化学工业出版社, 北京, 2004
- [5] 吴 刚 主编, 《材料结构表征及应用》[M], 化学工业出版社, 北京, 2002
- [6] 朱 宜, 汪裕苹, 陈文雄, 《扫描电镜图像的形成处理和显微分析》[M], 北京大学出版社, 北京, 1991
- [7] 左演声, 陈文哲等, 《材料现代分析方法》[M], 北京工业大学出版社, 北京, 2000.
- [8] 杨南如, 《无机非金属材料测试方法》[M], 武汉工业大学出版社, 武汉, 1999
- [9] 田昭武等 著, 《电化学研究方法》[M], 科学出版社, 北京, 1984
- [10] 陈体衔 著, 《实验电化学》[M], 厦门大学出版社, 厦门, 1993
- [11] 查全性等 著, 《电极过程动力学导论》[M], 科学出版社, 北京, 2002

第三章 锂离子电池耐过充电解液添加剂的研究

安全问题是锂离子电池使用中倍受关注的问题,也是制约锂离子电池发展的重要因素之一,其中耐过充性能是锂离子电池安全性能的重要指标。目前商品化锂离子电池多采用钴酸锂作为正极材料。当电池过充时,随着正极中的钴酸锂材料电极电位的升高,电解液发生氧化分解,并释放出大量的气体和热量^[1-6]。同时电极电位的升高也将引起钴酸锂材料发生不可逆相变,该过程释放出活性氧和热量^[7-9]。由于锂离子电池采用的电解液燃点较低,释放的活性氧能够引发电解液的燃烧。以上两个因素是引发锂离子电池过充过程安全问题(如燃烧、爆炸)的主要原因。因此,改善锂离子电池的耐过充安全性主要从正极材料和电解液两方面入手。在正极材料方面,主要通过对钴酸锂进行修饰或寻找新的正极材料(如锰酸锂、磷酸铁锂等)来提高电池的耐过充性能。在电解液方面,则主要通过加入功能添加剂来提高电池的安全性。如研究较多的高闪点、不易燃烧的阻燃型添加剂,如TPP、TMP等^[10-12]。这类添加剂可以通过提高电解液的燃点增加电解液不燃性,从而改善电池在受热状态下的安全性能;另外,在电解液中添加合适的氧化还原型添加剂,在锂离子电池正常工作电压范围内,这个氧化还原添加剂不参加任何化学或电化学反应,而当电池过充到某一特定电压,添加剂开始在正极上氧化,氧化产物扩散到负极被还原,还原产物再扩散到正极被氧化,整个过程循环进行,直到电池的过充电结束,如 $[\text{Fe}(\text{byp})_3](\text{PF}_6)_2$ 等^[13-15];电聚合保护型添加剂是近几年来研究的另一种耐过充添加剂^[16,17],在电池正常工作下,添加的单体分子不参与化学反应或电化学反应,而当电池过充到一定电位时,单体分子发生电聚合,反应产物覆盖在电极和隔膜表面,阻止电极材料和电解液的进一步反应,使电池处于安全状态,电聚合添加剂一般是采用电聚合电位较高的芳香族类化合物。

芳香族化合物是近来较常用的一种电聚合保护型耐过充电解液添加剂。

S. Tobishima等人^[18]考察了包括联苯在内的十种芳香族化合物的电化学性能,发现环己基苯和氢化二苯并呋喃是较联苯性能更优的耐过充电解液添加剂,但没有对它们的保护作用机理进行研究。本章分别选用二甲苯和环己基苯,对其在锂离子电池体系中的过充保护作用和对电池性能的影响进行了研究。

3.1 二甲苯对电池过充安全保护的研究

3.1.1 聚合电位

作为锂离子电池聚合型耐过充电解液添加剂应满足以下条件: (1) 氧化电压高于 LiCoO_2 最高可逆充电电压($4.3 \text{ V vs. Li/Li}^+$)低于电解液氧化电压($5.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$); (2) 添加剂不能严重影响电池的电化学性能; (3) 有较大的交换电流密度。

图3.1为铂电极上 $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}(1:1:1, \text{ 体积比, 下同})$ 基准电解液的循环伏安曲线, 扫描速度 20 mV/s 。由图可以看出, 在 $3.0\sim 5.0 \text{ V}$ 电压范围内没有出现氧化/还原峰, 说明在此电压范围内没有发生电解液的氧化/还原反应。图3.2为相同扫描条件下, 铂电极上含5%(质量比, 下同)二甲苯的基准电解液的循环伏安曲线。由图可以看出, 在 $4.66\sim 5.00 \text{ V}$ 电压范围内出现一氧化峰, 说明二甲苯发生了氧化聚合反应, 符合过充添加剂应该满足的电位条件, 峰电位为 4.74 V , 且在回扫过程中无还原峰, 可以推断此聚合反应不可逆。

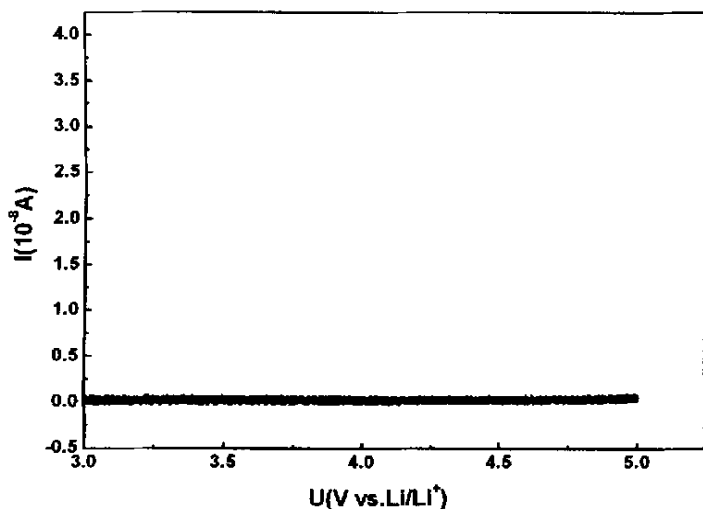


图 3.1 基准电解液在 Pt 微电极上的 CV 曲线: 扫描速度: 20 mV/s , $\Phi = 25 \mu \text{ m}$

图3.3为相同电解液中二甲苯在钴酸锂粉末微电极上的循环伏安曲线, 其中二甲苯含量为5%, 扫描速度 1 mV/s 。在图的正向扫描曲线部分可以观察到两个氧化峰, 分别位于 4.09 V 和 4.65 V 附近。其中, 4.09 V 出现的氧化峰对应钴酸锂的

锂离子脱出峰，当电位正扫至4.65 V时出现的强氧化峰，由较大的峰面积可以推断除了钴酸锂的不可逆相变峰外，还伴随有二甲苯的氧化聚合峰。同时在电位反

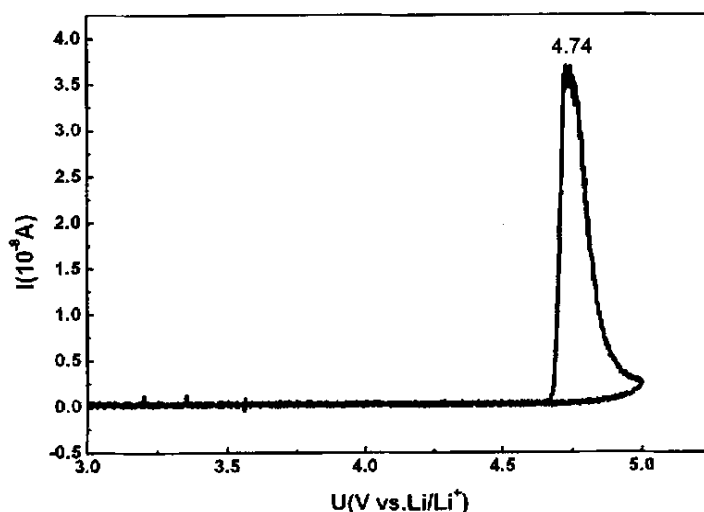


图 3.2 二甲苯在 Pt 微电极上的首圈 CV 曲线：扫描速度：20 mV/s， $\phi = 25 \mu\text{m}$

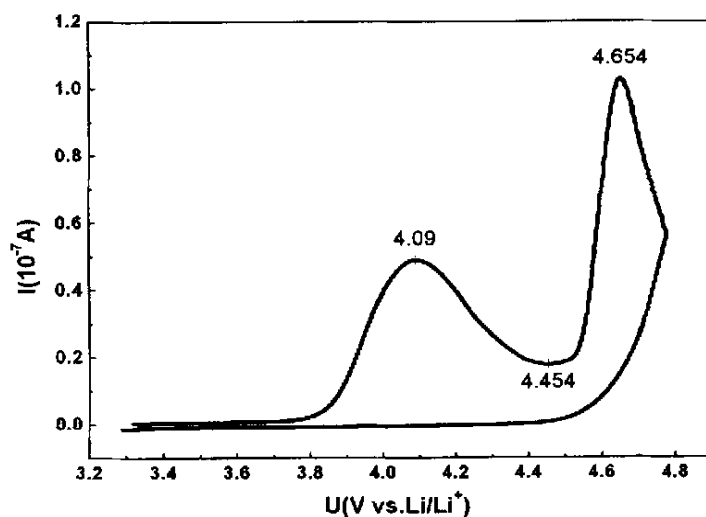


图 3.3 二甲苯在钴酸锂粉末微电极上的首圈 CV 曲线：扫描速度：1 mV/s， $\phi = 25 \mu\text{m}$

向回扫曲线部分则没有还原峰出现,这一方面说明了二甲苯在钴酸锂材料表面的电聚合反应是个不可逆过程,同时也表明二甲苯的电聚合反应阻止了锂离子在钴酸锂材料中的嵌入。

图3.4为扣式电池中钴酸锂材料在含5%二甲苯的基准电解液中的循环伏安曲线,扫描范围在3.4~4.3 V,扫描速度0.02 mV/s。由图可以观察到锂离子在钴酸锂材料中的特征嵌入/脱出峰^[19],通过积分算出还原峰面积(0.20952 mW)为氧化峰面积(0.21164 mW)的99.0%,说明该过程可逆,也表明在锂离子正常工作电位范围内,二甲苯对钴酸锂材料的电化学性能基本没有影响。

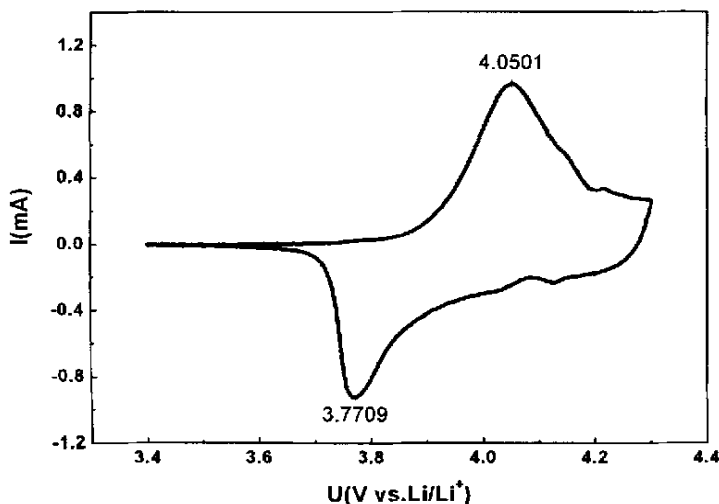


图 3.4 含 5%二甲苯的扣式电池 CV 曲线: 扫描速度: 0.02 mV/s, $\Phi=17$ mm

图3.5为扣式电池中钴酸锂材料在基准电解液(左)与含5%二甲苯(右)的基准电解液中CV图,扫描范围为3.4~4.8 V,扫描速度0.02 mV/s。可以看出,基准(左)与含5%二甲苯(右)的电池随循环的进行容量均有下降,同时我们发现,电解液中添加有二甲苯的电池容量降低更快。表3.1列出了基准电解液与含5%二甲苯的基准电解液在各次扫描的氧化峰面积的积分数值。可以看出,随着扫描的进行,两种电解液氧化峰面积的积分值均有衰减,而添加有二甲苯的基准电解液衰减更快。我们认为这是因为在高电位会发生不可逆锂离子脱嵌,导致容量降低,而加有二

甲苯的电池在高电位还会发生氧化聚合, 聚合物覆盖在电极表面, 抑制了锂离子的嵌入脱出, 所以氧化峰和还原峰面积均较基准电池有所减少。

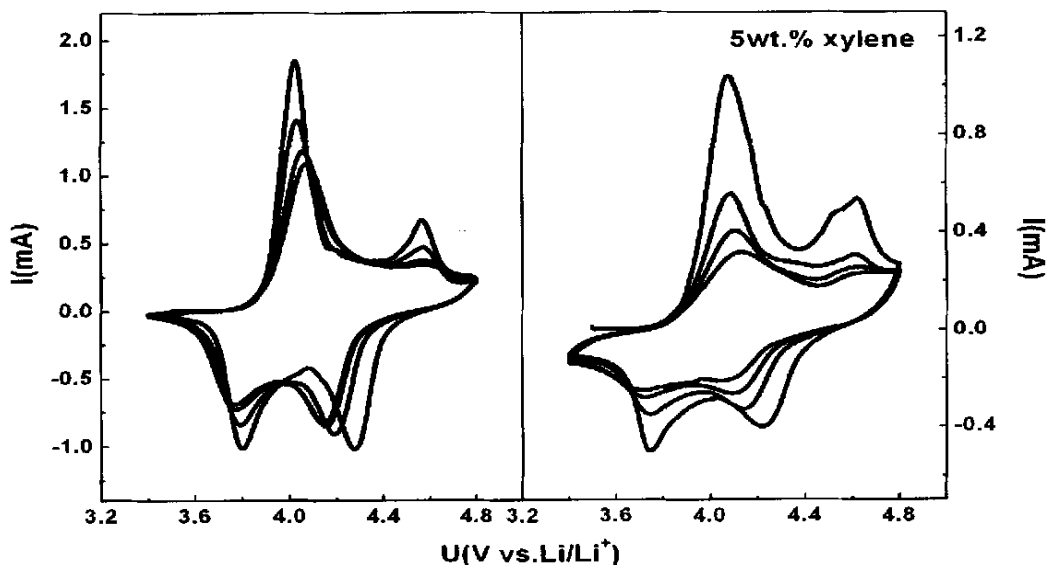


图 3.5 基准(左)与含 5%二甲苯(右)的电解液的 CV 对比, 扫描速度: 0.02 mV/s, $\Phi=17\text{ mm}$

表3.1 两种电解液在各次扫描中的氧化峰面积积分值

基准电解液			含5%二甲苯的基准电解液		
扫描周数	氧化峰面积		扫描周数	氧化峰面积	
	mW	%		mW	%
1	0.53239	100	1	0.44391	100
2	0.4607	86.5	2	0.27034	60.9
3	0.43319	81.4	3	0.2199	49.5
4	0.41442	77.8	4	0.18917	42.6

3.1.2 过充条件下的聚合保护作用

(1) SEM 研究

图 3.6 比较了在基准电解液和含 5%二甲苯的基准电解液中过充至 4.9V 后

的锂离子扣式电池中 celgard 隔膜的照片。具体实验如下, 首先将化成好的电池以 0.5 C 恒流充电 4.9 V, 并在 4.9 V 恒压充电 30 分钟; 然后, 将过充后的电池在手套箱中拆开, 用碳酸二甲酯洗涤极片和隔膜去除表面残留的电解液; 最后将干燥后的隔膜进行拍摄。结果表明在加有二甲苯的电解液中过充后的电池隔膜变脆, 且在隔膜表面观察到棕色聚合物膜, 这说明过充条件下二甲苯可以发生电聚合反应形成聚合物覆盖在隔膜表面。

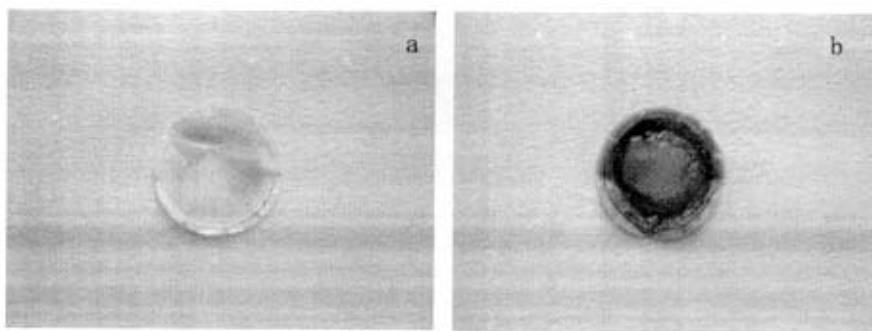


图 3.6 过充后隔膜, a: 无添加剂, b: 含 5%二甲苯

图 3.7 给出了上述实验获得的钴酸锂极片和 celgard 隔膜的 SEM 图。从获得的钴酸锂极片的 SEM 图(图 3.7a-c)上看, 在两种电解液中过充后其表面形貌没有发生明显变化。比较在基准电解液中过充后的 celgard 隔膜与初始状态, 也没有观察到明显变化, 在其 SEM 图(图 3.7d, 3.7e)中均可以清晰地观察到 celgard 隔膜的拉伸膜的结构特征, 同时也没有观察到其它物质存在。但是, 在添加 5% 二甲苯电解液中过充后的 celgard 隔膜的 SEM 图(图 3.7f)中, 我们发现隔膜表面覆盖着一层聚合物, 同时隔膜中的孔隙也基本被这一聚合物充满。这一现象表明二甲苯在过充电位下确实发生聚合反应, 这与 CV 的结果相吻合; 同时反映出聚合反应主要发生在电极片和隔膜之间, 将极片和隔膜分离后, 聚合产物几乎全部粘附在隔膜上。

(2) EIS 研究

图 3.8 是使用基准电解液和添加 5%二甲苯的基准电解液锂离子扣式电池过

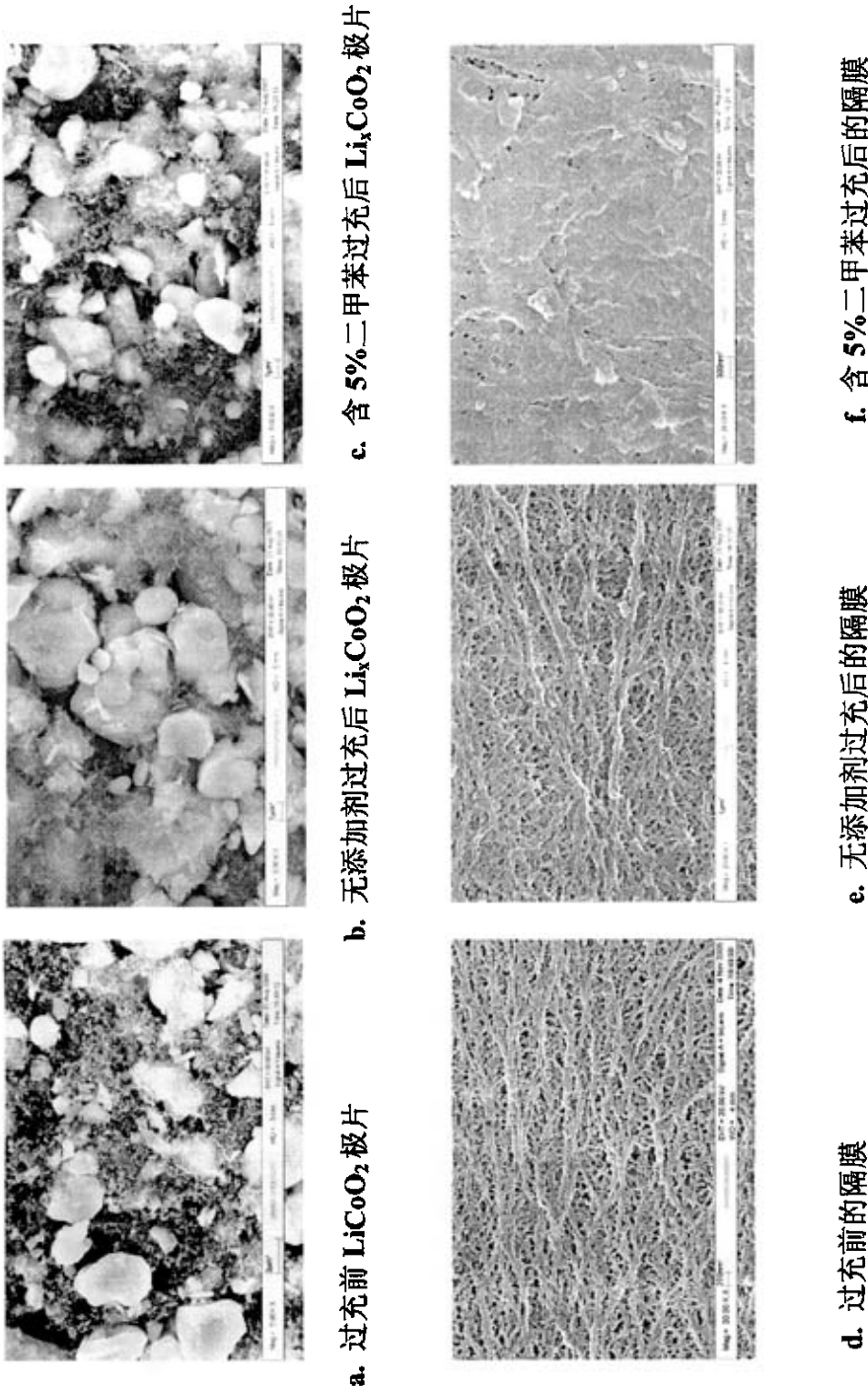


图 3.7 过充前后极片和隔膜的 SEM 图

充后的交流阻抗谱图。从图中看，在添加有二甲苯的电解液中过充后的电池的欧姆电阻明显较未添加二甲苯中的大。同时随着过充次数的增加，电池的欧姆电阻也不断增加，这表明添加的二甲苯在聚合后形成的聚合物膜能够有效增加电池体系的欧姆电阻，从而起到阻隔作用。同时从谱图中中频部分所反映的电化学阻抗大小也表明在添加二甲苯的电解液中过充后，体系的电化学阻抗也较未添加的大。

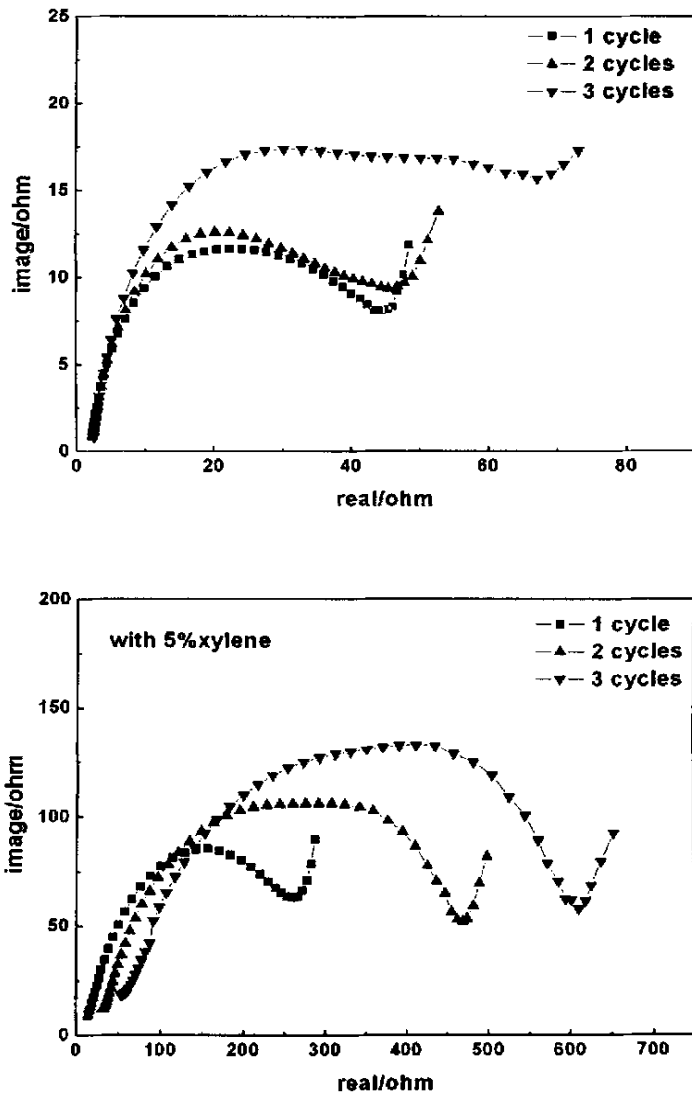


图 3.8 扣式电池过充后的交流阻抗图

(3) XRD 研究

另外,我们对过充后的极片进行了 XRD 分析,来研究二甲苯的聚合产物对材料结构的影响。图 3.9 为 LiCoO_2 粉末与过充后 Li_xCoO_2 极片及电解液中加入 5%二甲苯时过充后 Li_xCoO_2 极片的 XRD 图。从中可以看出,各极片衍射峰的主峰位置几乎没有改变,过充后的谱峰出现宽化,(101)和(104)晶面峰强相对减弱,出现少量杂质峰,可能是过充后少量的钴酸锂氧化分解的产物。比较图 3.9b 和图 3.9c,发现电池过充后,含有添加剂的 Li_xCoO_2 极片的主峰较基准 Li_xCoO_2 极片出现宽化,其他则变化不大,说明加有添加剂 Li_xCoO_2 极片较基准 Li_xCoO_2 极片没有新相产生,二甲苯的聚合产物可能是以无定型态覆盖在电极表面,对钴酸锂的本体结构未构成影响。

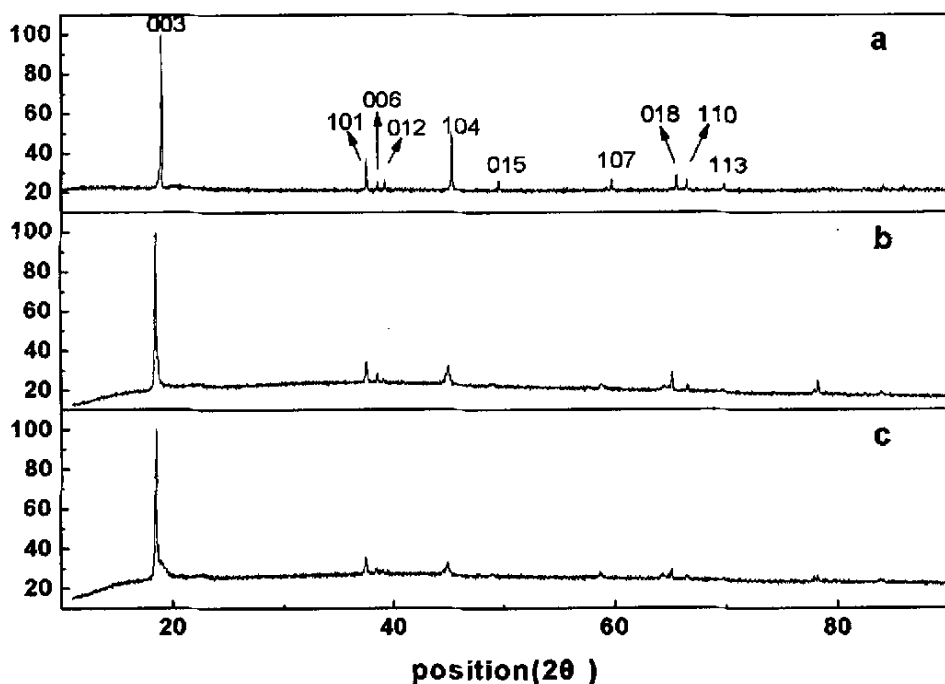


图 3.9 XRD 对比图: (a) LiCoO_2 粉末, (b) 无添加剂过充后极片, (c) 含 5%二甲苯过充后极片

3.1.3 二甲苯对电池电化学性能的影响

(1) 循环性能

图 3.10 为设计容量为 600 mAh 的锂离子电池在添加不同含量二甲苯的基准电解液中的循环性能曲线, 电压范围 3.0~4.2 V, 充放电倍率为 1 C。可以看出, 在 100 周的循环过程中, 电解液中添加有二甲苯的电池放电容量均较使用基准电解液的电池放电容量有所降低, 且放电容量随着二甲苯含量的增大而减小。表 3.2 列出了不同二甲苯含量时锂离子电池 1 C 充放循环第 1 周、第 50 周和第 100 周的放电容量及容量保持率。使用基准电解液, 锂离子电池第一周放电容量为 599.2 mAh, 当基准电解液中添加 5%二甲苯时, 电池放电容量为 586.4 mAh; 当添加的二甲苯含量为 7%时, 电池放电容量为 584.8 mAh。使用基准电解液时锂离子电池 1 C 循环第 50 周的和第 100 周的放电容量分别为 571.3 mAh 和 549.2 mAh, 容量保持率分别为 95.3%和 91.6%; 当基准电解液中添加 5%二甲苯时, 1C 循环第 50 周和第 100 周的放电容量分别为 557.3 mAh 和 535.0 mAh, 容量保持率分别为 95.0%和 91.2%; 而添加的二甲苯含量为 7%时, 1 C 循环第 50 周和第 100 周的放电容量分别为 546.9 mAh 和 532.2 mAh, 容量保持率分别为 93.5%和 91.0%。这表明二甲苯添加量在 7%以内时, 对电池容量保持率影响不大, 但是二甲苯的添加却能够影响电池的放电容量, 实验数据表明随二甲苯

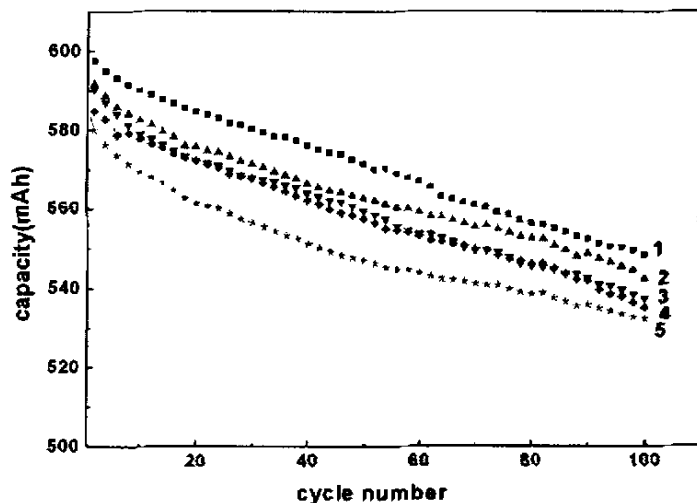


图 3.10 不同二甲苯含量的电池循环性能曲线

1■.0%, 2▲.2%, 3▼.3%, 4◆.5%, 5★.7%

添加量的增大电池的放电容量逐步减小。

表 3.2 不同二甲苯含量时锂离子电池的放电性能

二甲苯	0%		2%		3%		5%		7%	
	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%
第 1 周	599.2	100	595.1	100	594.2	100	586.4	100	584.8	100
第 50 周	571.3	95.3	562.5	94.5	559.4	94.1	557.3	95.0	546.9	93.5
第 100 周	549.2	91.6	542.3	91.1	537.4	90.4	535.0	91.2	532.2	91.0

(2) 3 C、10 V 过充性能

使用 600 mAh 锂离子电芯分别加入基准电解液和添加 5%二甲苯的基准电解液，电池化成后进行过充安全实验。图 3.11 为锂离子电池 3 C、10 V 的过充曲线。在基准电解液中，电池的电压在升至 6.0 V 后开始急剧上升，在接近 10 V 时电压出现波动，可以闻到电解液的味道说明有电解液溢出，随后电池发生燃烧。而在加有 5%二甲苯的基准电解液中，在 3 C 过充到 10 V，并在 10V 保持一段时间的情况下，电池只发生轻微鼓气而不会发生燃烧，如图 3.12。这一结果表明在电解液中添加二甲苯后，在相同条件下，锂离子电池的耐过充性能有明显的提高。结合上小节的实验结果，我们认为添加二甲苯后锂离子电池耐过充性能的提高的可能原因是：当电池过充到一定电位时，二甲苯发生电聚合反应，所形成的聚合物覆盖在电极和隔膜表面，同时阻塞了隔膜上的微孔，增大了电池阻抗，抑制了锂离子的脱嵌和传输，从而改善了电池的耐过充的安全性。

综上所述，当锂离子电池过充时，二甲苯在过充电位会发生氧化聚合反应。反应产物覆盖在电极和隔膜表面，形成阻止锂离子的嵌入和脱出的钝化层是改善锂离子过充安全性能的主要原因。当电解液中含有 5%二甲苯时，电池可耐 3 C、10 V 过充而不会爆炸，且此时对电池的正常循环性能影响不大。

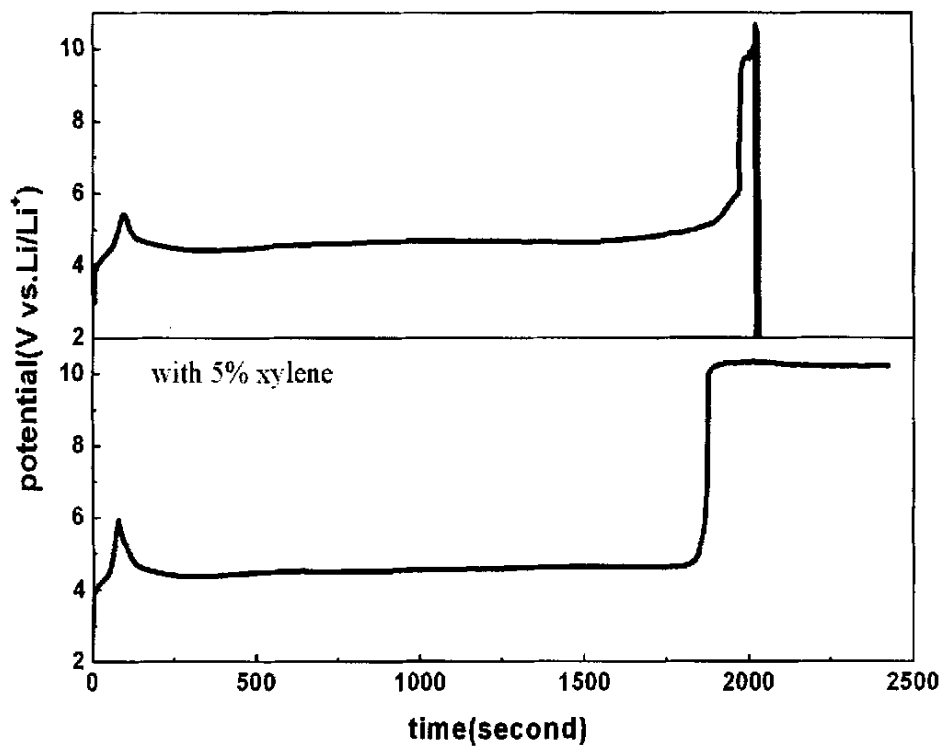


图 3.11 600 mAh 锂离子电池 3 C、10 V 过充图

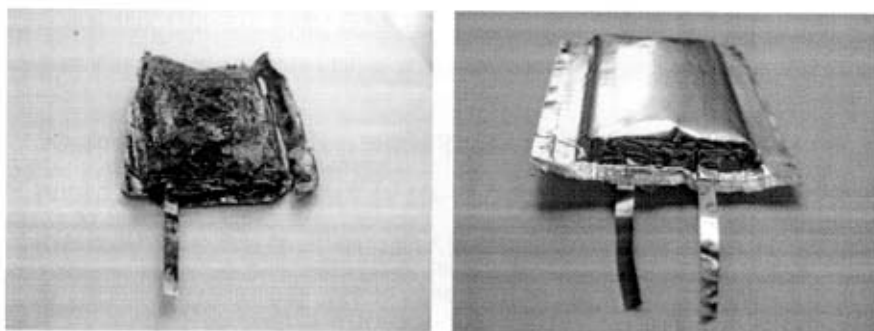


图 3.12 3 C、10 V 过充后电池：左一空白电池，右一含 5%二甲苯电池

3.2 环己基苯对电池过充安全保护的研究

3.2.1 聚合电位

图 3.13 为铂电极上含 5%(质量比,下同)环己基苯基准电解液的循环伏安曲线,扫描速度 20 mV/s。由图可以看出,在 4.68~5.50 V 电压范围内出现一氧化峰,说明环己基苯发生了氧化聚合反应,也符合过充添加剂应该满足的电位条件,峰电位为 4.89 V,且在回扫过程没有发现还原峰,可以推断此聚合反应也为不可逆反应。

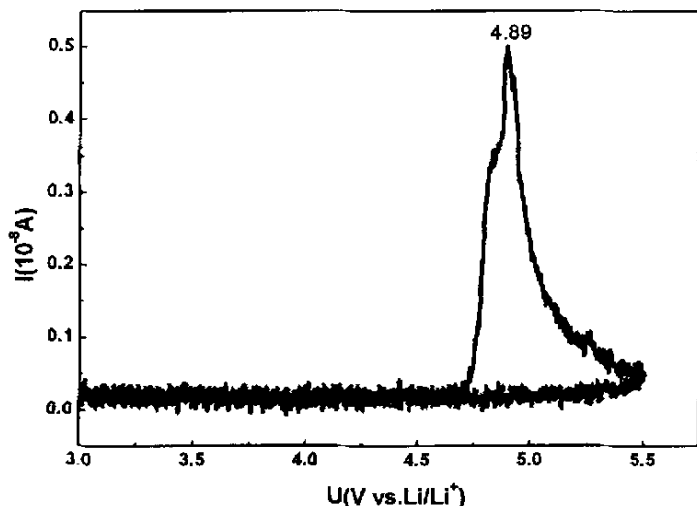


图 3.13 含 5%环己基苯的 Pt 微电极首次 CV 曲线,扫描速度: 20 mV/s,
 $\phi = 25 \mu\text{m}$

图 3.14 为扣式电池中在富液的状态下钴酸锂材料在含 5%环己基苯的基准电解液中的循环伏安曲线,扫描范围 3.4~4.3 V,扫描速度 0.1 mV/s。从图中可以观察到锂离子在钴酸锂材料中的特征嵌入/脱出峰^[19],通过积分算出还原峰面积(0.08442 mW)为氧化峰面积(0.09211 mW)的 91.7%,说明该过程基本可逆,也表明在锂离子正常工作电位范围内,环己基苯对钴酸锂材料的电化学性能基本没有影响。

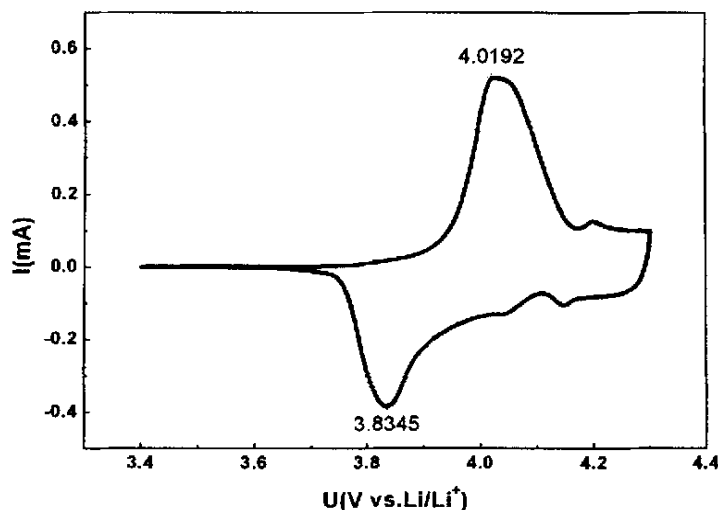


图 3.14 含 5% 环己基苯的扣式电池 CV 曲线，扫描范围 3.4~4.3 V，扫描速度：0.1 mV/s， $\Phi=17\text{ mm}$

图 3.15 为对同一电池在扫描范围为 3.4~5.3 V 的循环伏安曲线，扫描速度 0.1 mV/s。可以看到，在图的正向扫描曲线部分可以观察到两个氧化峰，分别位于 4.01V 和 4.56V 附近，在 4.01V 出现的氧化峰，对应钴酸锂的锂离子脱出峰，当电位正扫至 4.56 V 时出现的强氧化峰，由较大的峰面积可以推断除了钴酸锂的不可逆相变峰外，还伴随有环己基苯的氧化聚合峰。同时在电位反向回扫曲线部分没有出现还原峰，在第二周扫描过程中也没有还原/氧化峰出现，这也说明了环己基苯在钴酸锂材料表面的不可逆电聚合反应阻止了锂离子在钴酸锂材料中的嵌入/脱出。

3.2.2 过充条件下的聚合保护作用

(1) SEM 研究

图 3.16 比较了在基准电解液和含 5% 环己基苯的电解液中过充至 4.9V 后的锂离子扣式电池中 celgard 隔膜的照片。实验过程同上一节。我们从照片上可以看出在加有环己基苯的电解液中过充后的电池隔膜表面发黄，并且隔膜变脆，这说明过充条件下环己基苯可以发生电聚合反应形成聚合物覆盖在隔膜表面。

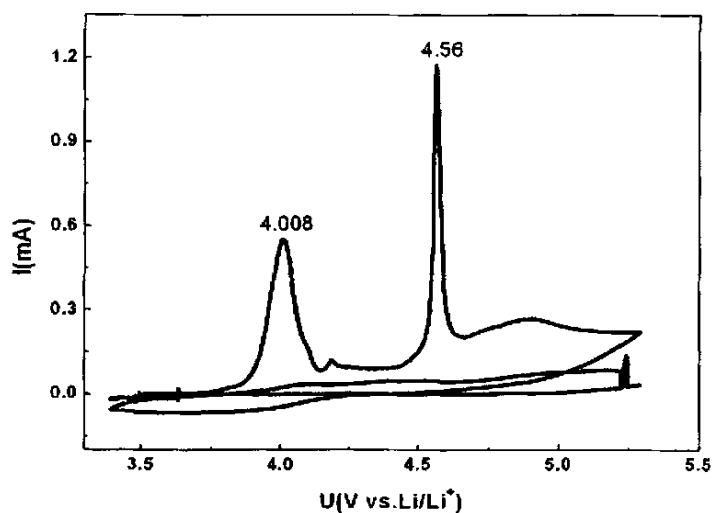


图 3.15 含 5%环己基苯的扣式电池 CV 曲线，扫描范围 3.4~5.3 V，扫描速度：0.1 mV/s， $\Phi=17$ mm

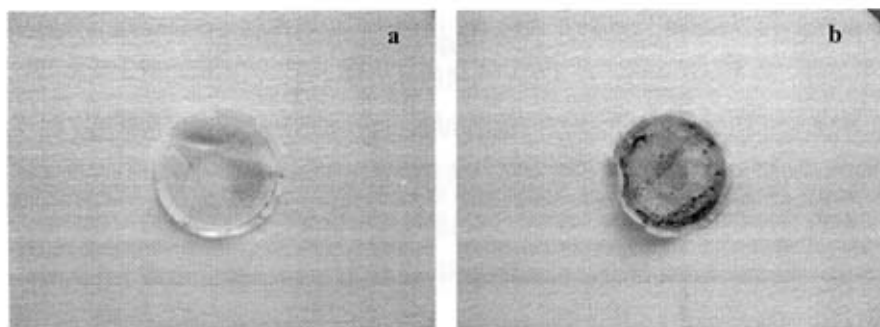


图 3.16 过充后隔膜，a：无添加剂，b：含 5%环己基苯

图 3.17 为给出了上述实验获得的钴酸锂极片和 celgrad 隔膜的 SEM 图，从钴酸锂极片的 SEM 图(图 3.17a-b)上看，在两种电解液中过充后其表面形貌没有发生明显变化。而在添加环己基苯的电解液中过充后的 celgard 隔膜表面覆盖了一层聚合物，阻塞了隔膜微孔(图 3.17d)，这与加有二甲苯时的情况相似。表明环己

基苯在过充电位下也发生了聚合反应，形成的聚合物堵塞了隔膜表面的微孔。

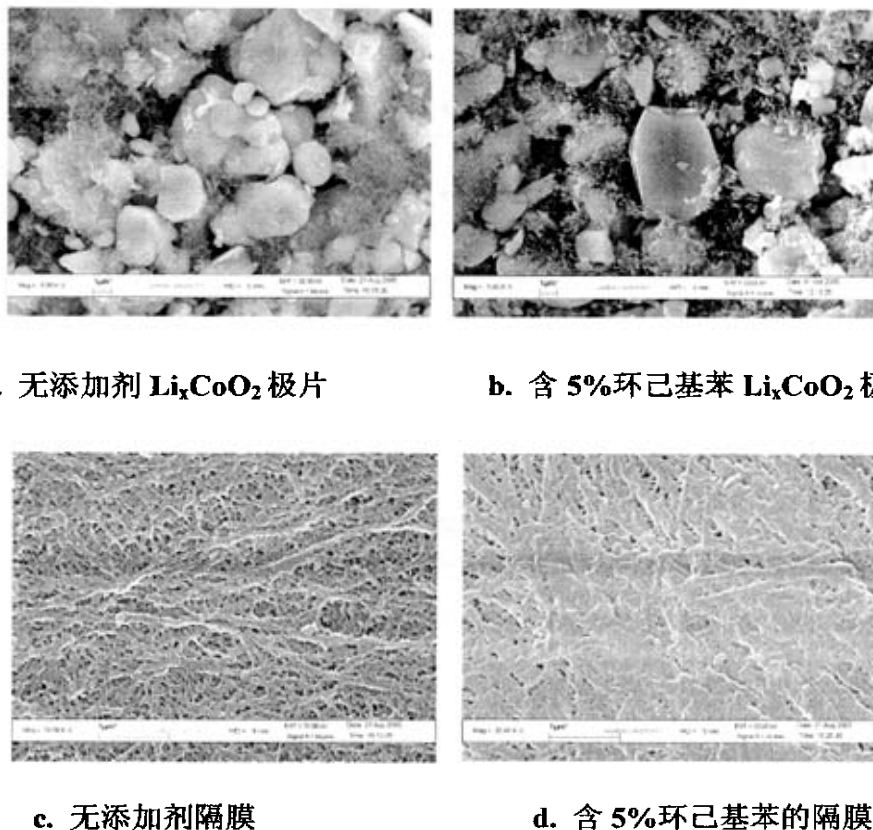


图 3.17 过充后的 Li_xCoO_2 极片和隔膜的 SEM 图

(2) EIS 研究

图 3.18 是使用基准电解液和添加 5% 环己基苯基准电解液的锂离子扣式电池过充后的交流阻抗谱图。从图中可以看出，在添加 5% 环己基苯的电解液中，过充后的电池的欧姆电阻明显较基准电解液中的大，并且随着过充次数的增加，电池的欧姆电阻也不断增加，这表明添加的环己基苯在聚合后形成的聚合物膜能够有效增加电池体系的欧姆电阻，从而起到阻隔作用。同时，我们比较电解液中添加相同含量环己基苯和二甲苯的扣式电池过充后的欧姆阻抗，发现添加环己基苯过充后的电池欧姆阻抗更大，为添加二甲苯过充后电池欧姆阻抗的 2 倍多。另外，从谱图中中频部分所反映的电化学阻抗大小也表明在添加环己基苯的电解液中过充后，体系的电化学阻抗也较基准电解液和添加二甲苯时的

大。

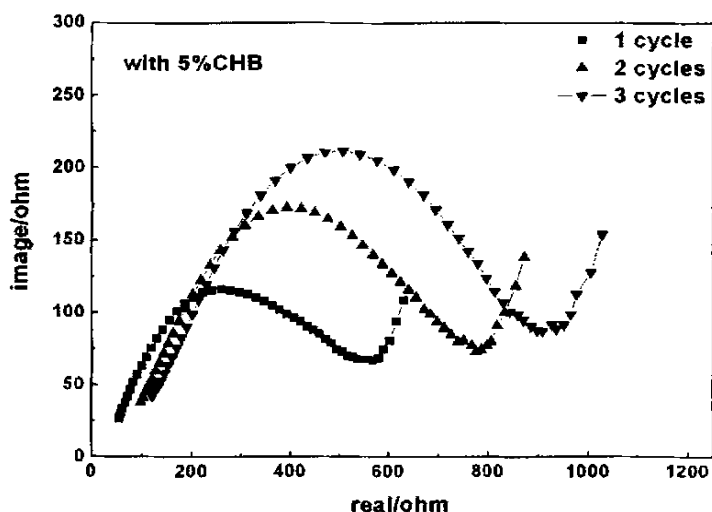


图 3.18 扣式电池过充后的交流阻抗图

(3) XRD 研究

图 3.19 为 LiCoO_2 粉末与过充后 Li_xCoO_2 极片及电解液中加入有 5% 环己基苯时过充后 Li_xCoO_2 极片的 XRD 图。发现加入有环己基苯的电池极片过充后谱峰出现宽化, (101) 和 (104) 晶面的峰强明显减小, 一些小峰消失。同时, 在检测中没有发现新相产生, 说明环己基苯的聚合产物对钴酸锂的本体结构未构成影响, 可能是以无定形态覆盖在电极表面。

3.2.3 环己基苯对电池电化学性能的影响

(1) 循环性能

图 3.20 为设计容量为 600 mAh 的锂离子电池在添加不同含量环己基苯的基准电解液中的循环性能曲线, 电压范围 3.0~4.2 V, 充放电倍率为 1 C。发现电池的第一周放电容量随环己基苯含量的增大而减小, 同时我们也发现, 当环己基苯含量不超过 3% 时, 对电池的循环性能影响不大, 90 周以后的放电容量与基准电池几乎没有差别。表 3.3 列出了不同环己基苯含量时锂离子电池 1 C 充放电循环第 1 周、第 50 周和第 100 周的放电容量及容量保持率。使用基准电解液

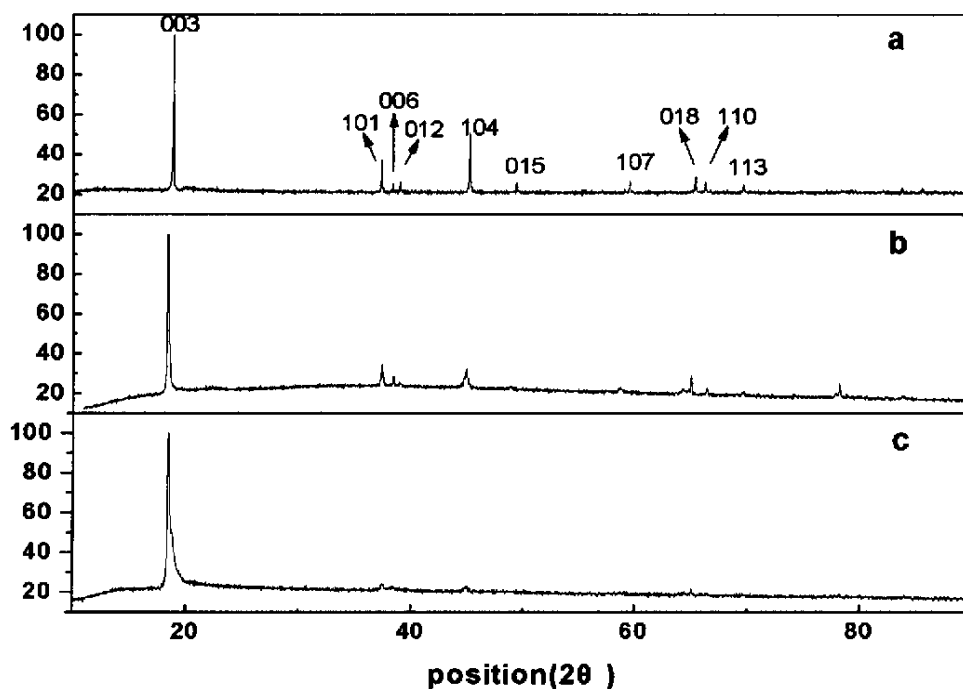


图 3.19 XRD 对比图: (a) LiCoO_2 粉末, (b) 无添加剂过充后极片, (c) 含 5% 环己基苯过充后极片

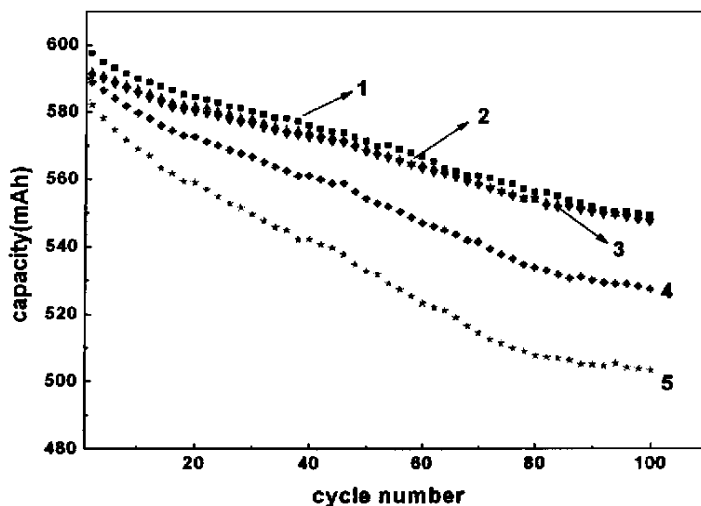


图 3.20 不同环己基苯含量的电池循环性能曲线

1■.0%, 2▲.2%, 3▼.3%, 4◆.5%, 5★.7%

锂离子电池第一周放电容量为 599.2 mAh, 当添加 3%环己基苯时, 放电容量为 592.2 mAh; 当添加 5%环己基苯时, 放电容量分别为 591.0 mAh, 而当添加的环己基苯含量为 7%时, 放电容量仅为 585.6 mAh。同时, 使用基准电解液锂离子电池 1 C 循环第 50 周和第 100 周的放电容量分别为 571.3 mAh 和 549.2 mAh, 容量保持率为 95.3%和 91.6%; 当添加 3%环己基苯时, 1 C 循环第 50 周和第 100 周的放电容量分别为 568.2 mAh 和 547.6 mAh, 容量保持率为 95.9%和 92.5%; 当添加的环己基苯含量为 5%时, 1 C 循环第 50 周和第 100 周的放电容量分别为 554.2 mAh 和 527.5 mAh, 容量保持率为 93.8%和 89.2%; 当环己基苯含量为 7%时, 1 C 循环第 50 周和第 100 周的放电容量分别为 532.6 mAh 和 503.3 mAh, 容量保持率为 90.9%和 85.9%。由表 3.3 可知, 当环己基苯含量不超过为 3%时, 对电池的循环性能几乎没有影响, 当环己基苯含量为 5%时, 循环第 100 周的放电容量较基准电池减少 3.95%, 当含量为 7%时, 则减少 8.36%。

表 3.3 不同环己基苯含量的锂离子电池放电性能

环己基苯	0%		2%		3%		5%		7%	
	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%
第 1 周	599.2	100	593.2	100	592.2	100	591.0	100	585.6	100
第 50 周	571.3	95.3	568.9	95.9	568.2	95.9	554.2	93.8	532.6	90.9
第 100 周	549.2	91.6	548.8	92.5	547.6	92.5	527.5	89.2	503.3	85.9

表 3.4 相同质量分数添加剂的电池放电容量(mAh)

放电容量		0%	2%	3%	5%	7%
第 50 周 (mAh)	二甲苯	571.3	562.5	559.4	557.3	546.9
	环己基苯	571.3	568.9	568.2	554.2	532.6
第 100 周 (mAh)	二甲苯	549.2	542.3	537.4	535.0	532.2
	环己基苯	549.2	548.8	547.6	527.5	503.3

表 3.4 对比了基准电解液中含相同百分含量的两种电解液添加剂对电池性

能的影响。当添加剂的质量分数不超过 3% 时, 相同质量分数的环己基苯表现出较二甲苯好的电化学性能; 当添加剂的质量分数为 7% 时, 相同质量分数的二甲苯则表现出较环己基苯好的电化学性能。

(2) 3 C、10 V 过充性能

图 3.21 为分别使用基准电解液中和添加 5% 环己基苯(CHB)基准电解液的 600 mAh 锂离子电池的 3 C、10 V 过充曲线。可以看出, 相同实验条件下加有 5% 环己基苯的锂离子电池也可过充到 10V, 会发生鼓气而不会燃烧或爆炸, 这与电解液中加入二甲苯的过充现象相同。过充后的电池如图 3.22。

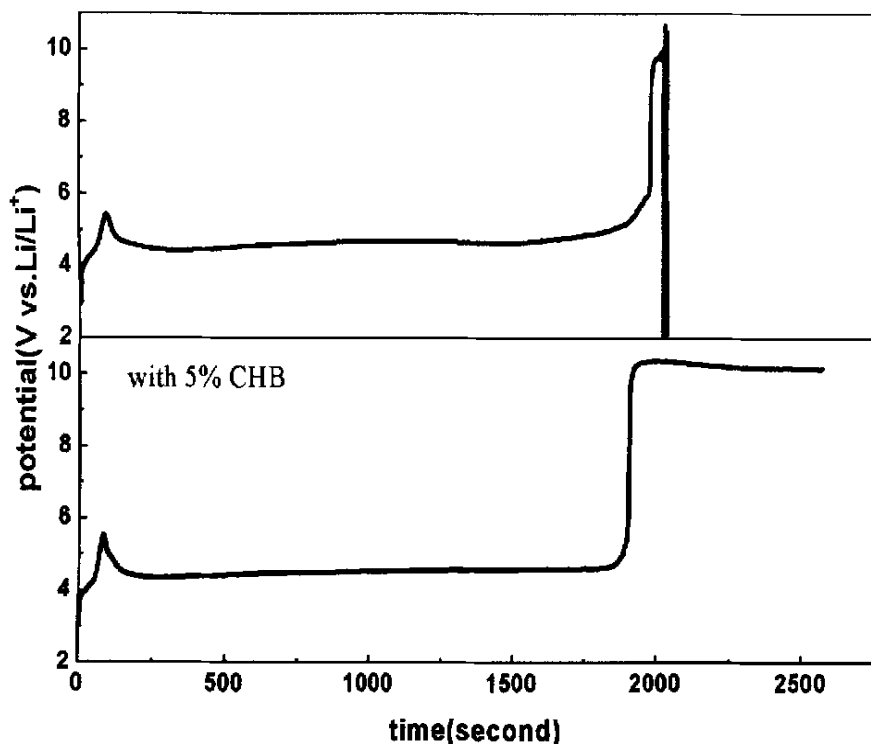


图 3.21 600 mAh 锂离子电池 3 C、10 V 过充图

结合上小结实验结果, 我们认为环己基苯的过充保护作用与二甲苯相似: 当锂离子电池过充电至某一电位时, 环己基苯发生电聚合反应是改善锂离子电池过充安全性的主要原因。所形成的电聚合产物覆盖在电极和隔膜表面, 阻塞

了隔膜上的微孔，使锂离子的嵌入/脱出变得困难，同时，增大了电池的阻抗，

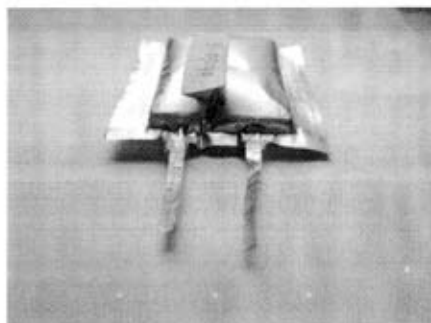


图 3.22 3 C、10 V 过充后电池

改善了锂离子电池的过充安全性能。并且，当电解液中二甲苯或环己基苯含量为 5% 时的锂离子电池也可耐 3 C、10 V 过充而不会燃烧或爆炸，而此时对电池的正常循环性能影响不大。

3.3 本章小节

为改善锂离子电池的安全性能，尝试了二甲苯和环己基苯两种耐过充电解液添加剂。主要得到以下结论：

- (1) 两种耐过充添加剂均可发生电聚合反应，二甲苯在铂微电极上的聚合电位为 4.66 V，环己基苯在铂微电极上的聚合电位为 4.70 V。
- (2) 当电池过充时，添加剂发生聚合反应，形成的聚合物层覆盖在电极和隔膜表面，阻塞了隔膜表面的微孔，增大了电池阻抗，且对钴酸锂的本身结构没有构成影响。
- (3) 在 600 mAh 锂离子电池过充实验中，使用基准电解液的锂离子电池在过充至电压为 6 V 左右时开始急剧上升，电池爆炸，当基准电解液加有质量分数为 5% 二甲苯或环己基苯时，电池均可以耐 3 C、10 V 过充。
- (4) 电解液中加入不同含量二甲苯的锂离子电池，不论第一周还是循环过程中的放电容量均较基准电池降低。并且，放电容量随二甲苯含量的增大而下降，含 5% 的二甲苯 1 C 循环第 100 周的放电容量较基准电池减少 3.10%。电解液中

加有不同含量环己基苯的锂离子电池,当含量不超过 3%时,对电池的循环性能几乎没有影响。当含量为 5%时,1 C 循环第 100 周的放电容量较空白电池减少 3.95%,而当含量为 7%时较基准电池减少 8.36%。

参考文献:

- [1] 刘小虹, 余 兰, 锂离子电池电解液与安全性能[J], 电池, 2004, 34(6): 449-450
- [9] Qingsong Wang, Jinhua Sun, Xiaolin Yao, Chunhua Chen, Thermal stability of $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries[J], *Thermochimica Acta*, 2005, 437: 12-16
- [3] Tobishima S, Sakurai Y, Yamaki J. Safety characteristics of rechargeable lithium metal cells [J], *J. Power Sources*, 1997, 68(2): 455-458.
- [4] 李建刚, 杨东平, 万春荣, 杨张平, 锂离子电池正极/电解液的界面反应[J], 电池, 2004, 34(2):135-137
- [5] Yoshiyasu Saito, Kiyonami Takano, Akira Negishi, Thermal behavior of lithium-ion cells during overcharge[J]. *J. Power Sources*, 2001, 97-98: 693- 696
- [6] Hossein Maleki, Guoping Deng, Anaba Anani, Jason Howard, Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components[J], *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(9): 3224-3229
- [7] D. D. MacNeila, and J. R. Dahn, The Reactions of $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ with Nonaqueous Solvents at Elevated Temperatures[J], *J Electrochem Soc.*, 2002, 149(7): A912-A919
- [8] D. D. MacNeil, L. Christensen, J. Landucci, J. M. Paulsen, J. R. Dahna, An Autocatalytic Mechanism for the Reaction of Li_xCoO_2 in Electrolyte at Elevated Temperature[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(3): 970-979
- [9] Yasunori Baba, Shigeto Okada, Jun-ichi Yamaki, Thermal stability of Li_xCoO_2 cathode for lithium ion battery[J], *Solid State Ionics*, 2002, 148(3-4): 311 – 316
- [10] Yoo E. Hyung, Donald R. Vissers, Khalil Amine, Flame-retardant additives for lithium-ion batteries[J], *J. Power Sources*, 2003, 119-121: 383-387
- [11] Kang Xu, Michael S. Ding, Shengshui Zhang, Jan L. Allen, T. Richard Jow, An Attempt to Formulate Nonflammable Lithium Ion Electrolytes with Alkyl Phosphates and Phosphazenes[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(5): A622-626
- [12] J.Arail, Nonflammable methyl nonafluorobutyl ether for electrolyte used in lithium secondary batteries[J], *J Electrochem Soc.*, 2003, 150(2): A219-A228
- [13] Momoe Adachi, Koichi Tanaka, Koji Sekai, Aromatic Compounds as Redox Shuttle Additives for 4 V Class Secondary Lithium Batteries[J], *J Electrochem Soc.*, 1999, 146(4): 1256-1261
- [14] Golovin M N, Wilkinson D P, Dudley J T, et al. Application of metallocenes in rechargeable lithium batteries for overchargeable protection[J], *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(1): 5-10
- [15] L. M. Moshurchak, C. Buhmester, J. R. Dahn, Spectroelectrochemical Studies of Redox Shuttle Overcharge Additive for LiFePO_4 -Based Li-Ion Batteries[J], *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(6): A1279-A1282
- [16] Jyh-Tsung Lee, Mao-Sung Wu, Fu-Ming Wang, Yueh-Wei Lin, Meng-Yi Bai, and Pin-Chi Julia Chiang.

Effects of Aromatic Esters as Propylene Carbonate-Based Electrolyte Additives in Lithium-Ion Batteries [J]. J. Electrochem. Soc, 2005, 152(9): A1837-A1843

[17] X.M. FENG, X.P. AI and H.X. YANG. Possible use of methylbenzenes as electrolyte additives for improving the overcharge tolerances of Li-ion batteries [J], J. Appl. Electrochem., 2004, 34: 1199 – 1203

[18] S. TOBISHIMA*, Y. OGINO and Y. WATANABE, Influence of electrolyte additives on safety and cycle life of rechargeable lithium cells[J], J. Appl. Electrochem., 2003, 33: 143-150

[19] Won-Sub Yoon, Kwang-Bum Kim, Synthesis of LiCoO_2 using acrylic acid and its electrochemical properties for Li secondary batteries[J], J. Power Sources, 1999, 81-82: 383-387

第四章 LiCoO₂材料表面包覆对电池过充安全性的影响

电极材料的表面包覆是提高了电池过充安全性能的重要手段之一。由于表面包覆量相对较少且包覆物集中于电极材料的表面,因此其对电极材料本身的影响较小。但是表面包覆却能有效地改变材料/电解液界面特性,抑制高电位下电解液与材料之间的反应,从而提高材料的耐过充安全性能。目前有很多关于对钴酸锂的包覆的研究^[1-3],主要是通过包覆来稳定钴酸锂的层状结构,提高热稳定性能和在正常电位或过充电位下的循环性能^[4-6]。本章通过对钴酸锂材料进行包覆来提高电池的安全性能。文中对 LiCoO₂ 分别进行了 Al₂O₃ 和 MgO 两种包覆,并研究不同包覆量情况下的过充电性能。

4.1 Al₂O₃包覆对LiCoO₂材料过充安全性能的影响

4.1.1 LiCoO₂ 材料表面的 Al₂O₃ 包覆

在乙醇溶液中加入一定量的异丙醇铝(Al(C₃H₇O)₃),通过搅拌促其溶解形成均一溶液。然后,将LiCoO₂粉末加入上述溶液中,搅拌12小时以上,使之充分均匀分散。接着在持续搅拌下通过加热使乙醇挥发干净,此时LiCoO₂表面形成了一层均匀的Al(OC₃H₇)₃膜。然后,将所得干粉暴露在空气中24小时, LiCoO₂材料表面Al(OC₃H₇)₃吸收空气中的水分后水解缩聚形成(O-C₃H₇)₃ Al-O- Al-(O-C₃H₇)₃凝胶膜。最后将上述材料置于马弗炉中,以4℃/min速度升温至500℃并在此温度恒温10小时。在此条件下, LiCoO₂材料表面凝胶膜脱水转变为Al₂O₃膜。改变异丙醇铝与LiCoO₂材料的摩尔比可以获得不同包覆量的LiCoO₂材料。文中,我们合成出包覆量为1%, 3%, 5%和10%(摩尔比,下同)的实验样品,同时为了研究包覆层的性质,我们在相同条件合成了纯Al₂O₃材料。

4.1.2 Al₂O₃包覆LiCoO₂材料的表征

(1) SEM、EDS 和 TEM 表征

图 4.1 为未包覆的 LiCoO₂ 材料和 Al₂O₃ 包覆量为 1%、3%、5%和 10%的 LiCoO₂ 材料的 SEM 图。从图中可以观察到未经包覆的 LiCoO₂ 材料表面比较光滑,棱角分明,而在经 Al₂O₃ 包覆的 LiCoO₂ 材料表面,则可以观测到 LiCoO₂ 表面存在絮状物,材料表面的棱角模糊化。说明经包覆后的 LiCoO₂ 材料表面能够形成包覆膜。比较不同 Al₂O₃ 包覆量 LiCoO₂ 材料的 SEM 图,还可以发现随包覆

量的提高，材料表面絮状物有所增加，包覆层变厚。

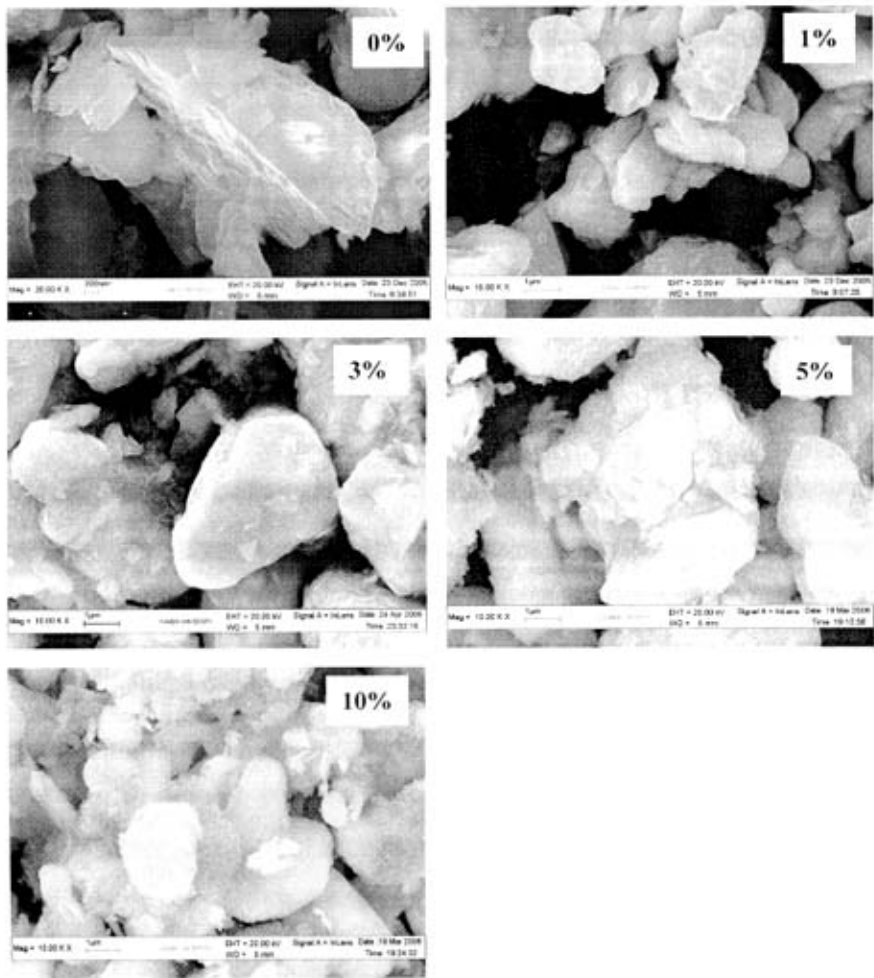


图 4.1 不同 Al_2O_3 包覆量 LiCoO_2 材料的 SEM 图

图 4.2 给出了 Al_2O_3 包覆量为 1%、3%、5%和 10%的 LiCoO_2 材料的 EDS 谱图，具体数据列于表 4.1。从结果上看，可以确定包覆后的 LiCoO_2 材料表面存在 Al_2O_3 ，且 Al 的原子百分数和质量百分数均随着包覆量的增大而增加，这与 SEM 观察到的结果相吻合。

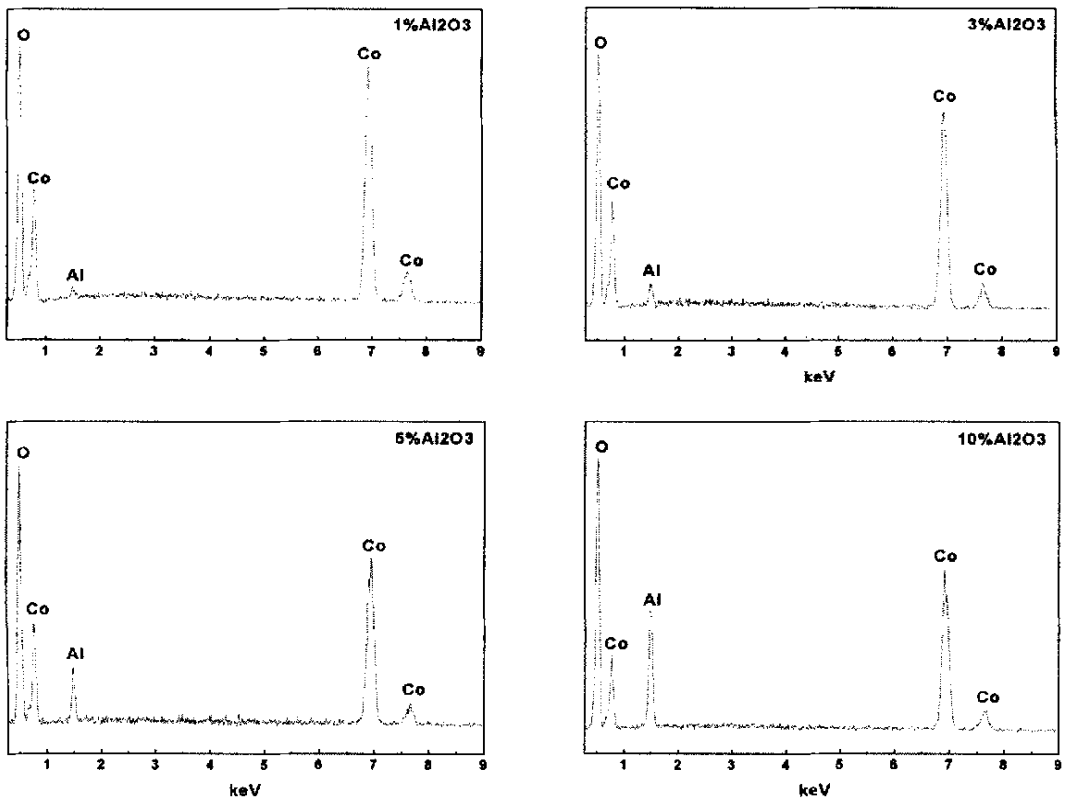


图 4.2 不同 Al_2O_3 包覆量 LiCoO_2 材料的 EDS 图

表 4.1 不同 Al_2O_3 包覆量的 LiCoO_2 材料表面元素百分含量

元素	百分比	Al_2O_3 含量			
		1%	3%	5%	10%
O K	Weight%	29.99	32.48	35.75	36.98
	Atomic%	60.86	62.97	65.21	64.11
Co K	Weight%	69.15	65.13	59.17	51.83
	Atomic%	38.10	34.28	29.30	24.39
Al K	Weight%	0.86	2.39	5.08	11.19
	Atomic%	1.04	2.75	5.50	11.50
Al 计算值	Weight%	0.59	1.77	2.95	5.86
	Atomic%	0.66	1.96	3.22	6.25

图 4.3 是 Al₂O₃ 包覆量为 5% LiCoO₂ 材料的 TEM 图。进一步证实了材料表面包覆层的存在,这与 SEM、EDS 的结论相吻合。同时,通过 TEM 还可以测出在 LiCoO₂ 材料表面包覆层的厚度为 45 nm 左右。

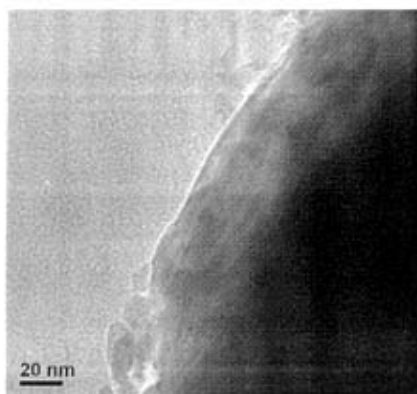


图 4.3 包覆 5%Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 材料 TEM 图

(2) XRD 结构表征

图 4.4 为未包覆的 LiCoO₂ 材料和不同 Al₂O₃ 包覆量的 LiCoO₂ 材料的 XRD 谱图。比较二者的谱图,可以发现经过 Al₂O₃ 的包覆的 LiCoO₂ 材料的 XRD 特征衍射峰并没有发生可观察到的变化。进一步比较 Al₂O₃ 包覆前后 LiCoO₂ 材料的晶格参数的变化(具体数据列于表 4.2),可以发现不同 Al₂O₃ 的包覆量,其对应的 LiCoO₂ 材料的晶格参数几乎与未包覆的 LiCoO₂ 材料相同,说明该方法形成的 Al₂O₃ 包覆层对 LiCoO₂ 材料的晶体结构没有明显的影响。图 4.5 给出了相同条件下制备出纯的 Al₂O₃ 的 XRD 谱图。谱图中没有明显的衍射峰出现,表明采用该方法获得的 Al₂O₃ 是以无定形态存在。这一结果与 Cho 等^[7]通过在异丙醇中加入 Al(OOC₈H₁₅)(OC₃H₇)₂, 经过加热、煅烧的方法获得的 LiCoO₂ 材料表面 Al₂O₃ 包覆层不同。Cho 等发现其包覆的 Al₂O₃ 可与 LiCoO₂ 反应,在 LiCoO₂ 表面形成 LiCo_{1-y}Al_yO₂, 并使晶格常数减小。

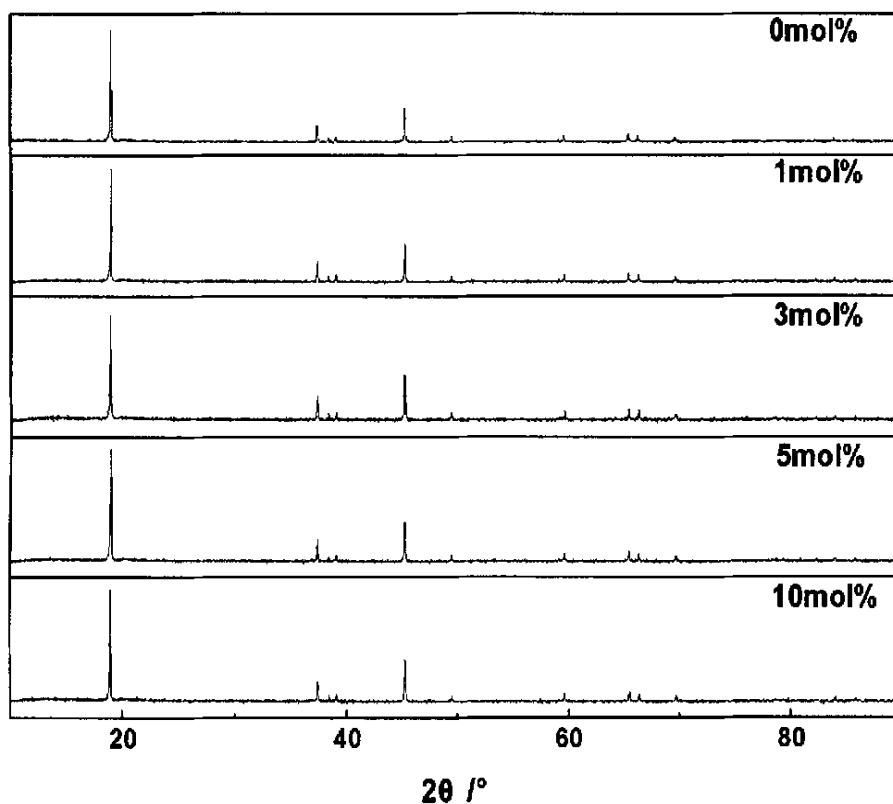


图 4.4 不同 Al_2O_3 包覆量 LiCoO_2 材料的 XRD 图

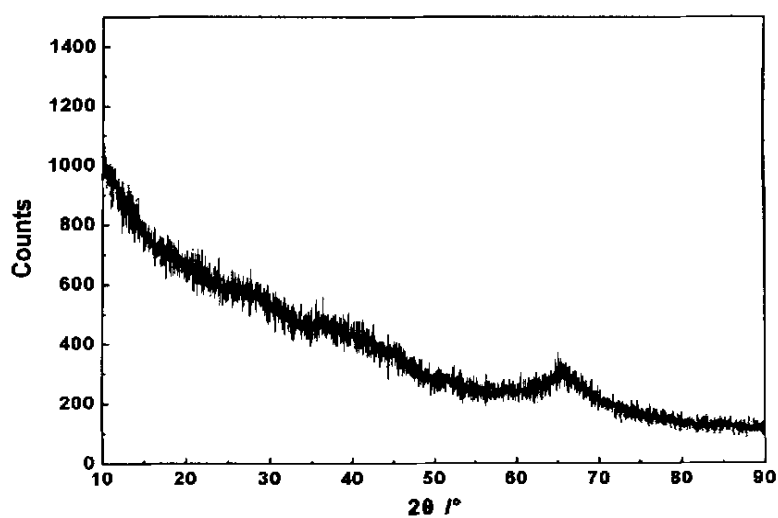


图 4.5 相同条件下制备的 Al_2O_3 的 XRD 图

表4.2 不同Al₂O₃包覆量的样品的晶胞参数:

Al ₂ O ₃	0%	1%	3%	5%	10%
a	2.815	2.81502	2.8149	2.81426	2.81474
c	14.049	14.04593	14.0456	14.04517	14.04543
c/a	4.99076	4.9896	4.9897	4.9907	4.9899

4.1.3 Al₂O₃ 包覆 LiCoO₂ 材料的热稳定性研究

我们采用DTA方法研究了Al₂O₃包覆对Li_xCoO₂热稳定性的影响。我们先将LiCoO₂脱去部分锂，然后进行包覆，操作如下：将LiCoO₂材料溶于0.75 mol/L的硫酸溶液中，搅拌2小时后过滤，用去离子水洗涤，重复三次，并在80℃干燥4小时去除残留水分获得Li_xCoO₂材料。按照前述方法，在脱去部分Li的钴酸锂表面包覆5%Al₂O₃。

Dahn等^[9]认为Li_xCoO₂(x<1)材料不稳定，会发生下面分解失氧反应：

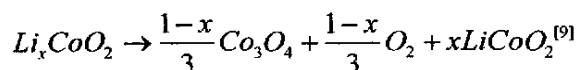
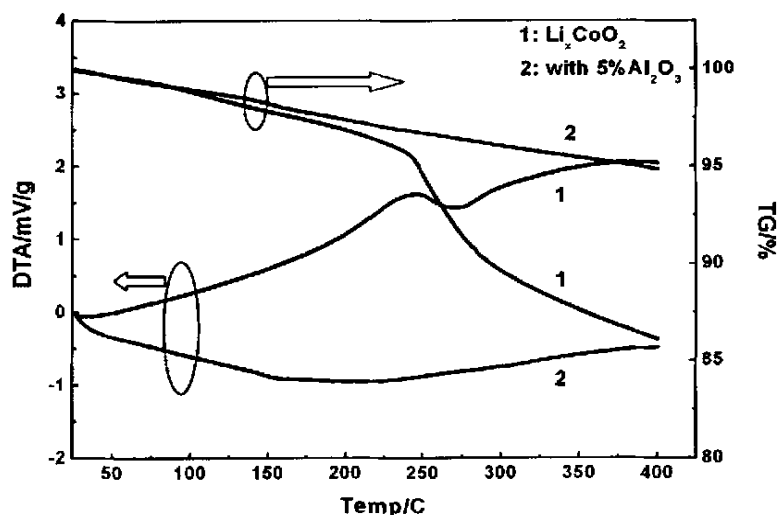


图4.6为包覆前后Li_xCoO₂材料的热重/差热分析(TG/DTA)谱图。实验在N₂保护气氛下进行，样品升温速度为10℃/min，温度扫描范围为室温至400℃。从图4.6中

图 4.6 贫锂态 Li_xCoO₂ 的 DSC 曲线

的DTA曲线可以看出,未包覆的 Li_xCoO_2 材料随着温度的升高在 200°C 时,出现一放热峰。而经过 Al_2O_3 包覆后的 Li_xCoO_2 材料在相同条件下则没有观察到放热峰。同时,相对应的TG曲线可以看出,未包覆的 Li_xCoO_2 材料自 200°C 开始出现明显失重,在 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 范围内的失重达到7.2%。而 Al_2O_3 包覆后的 Li_xCoO_2 材料在相同条件下的失重仅为1.4%。说明经 Al_2O_3 包覆, Li_xCoO_2 材料的热稳定性提高。

4.1.4 Al_2O_3 包覆 LiCoO_2 材料的电化学性能

(1) 放电容量

表 4.3 列出了不同 Al_2O_3 包覆量 LiCoO_2 材料首圈 0.2 C 放电的放电比容量,充电截止电压为 4.2 V。从表中的数据上看,包覆 Al_2O_3 后 LiCoO_2 的放电比容量有所下降,并随包覆量的提高, LiCoO_2 材料的放电比容量不断下降。如果扣除 Al_2O_3 包覆量对 LiCoO_2 材料放电比容量的影响,则 Al_2O_3 的包覆量在 5% 以内时, LiCoO_2 材料的放电比容量没有明显下降。但是当 Al_2O_3 的包覆量达到 10% 时,材料的放电比容量则从未包覆的 136.8mAh/g 下降到了 123.4mAh/g ,下降了 10% 左右。说明 Al_2O_3 的包覆对 LiCoO_2 材料的放电比容量有一定影响。

表 4.3 不同 Al_2O_3 包覆量的 LiCoO_2 材料首圈 0.2 C 放电比容量(2.8~4.2 V)

Al_2O_3		0%	1%	3%	5%	10%
容量(mAh/g)	包覆	136.8	133.6	131.0	128.5	110.6
	扣除包覆	136.8	135.0	135.2	135.5	123.4

表 4.4 列出了不同 Al_2O_3 包覆量的 LiCoO_2 材料首圈 0.2 C 放电的放电比容量,充电截止电压为 4.9 V。发现包覆 1%、3%、5% Al_2O_3 的材料放电比容量均比未包覆的 LiCoO_2 高。扣除 Al_2O_3 包覆量对 LiCoO_2 材料放电容量的影响,则当 Al_2O_3 包覆量在 5% 以内时, LiCoO_2 材料的实际放电比容量较未包覆 LiCoO_2 稍有显提

表 4.4 不同 Al_2O_3 包覆量的 LiCoO_2 材料 0.2 C 首圈放电比容量(2.8~4.9 V)

Al_2O_3		0%	1%	3%	5%	10%
容量(mAh/g)	包覆	222.2	228.0	223.2	214.8	113.8
	扣除包覆	222.2	230.4	230.4	226.6	127.0

高,且随包覆量的增大, LiCoO₂ 材料的放电比容量逐渐降低。同时我们发现, 包覆 10% Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 的实际放电比容量未包覆的 LiCoO₂ 材料下降约 43%。

(2) 正常充放电时的循环性能

图 4.7 为未包覆和包覆 5%Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 材料在 2.8~4.2 V 电压范围内的充放电曲线, 充放电倍率为 1 C。从二者的充放电曲线上看, 未包覆的 LiCoO₂ 材料随着循环的进行, 放电平台逐步降低, 平台范围逐步减小, 放电容量下降明显, 表明随着锂离子的不断嵌入/脱出, 未包覆的 LiCoO₂ 材料的晶体结构受到明显的破坏。而从包覆 5%Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 材料的充放电曲线上则可以看到在相同的循环次数下, LiCoO₂ 材料的放电曲线基本保持不变, 说明经过 Al₂O₃ 的包覆, 充、放电过程 LiCoO₂ 材料晶体结构的破坏得到明显的抑制, 这也反映出充放电时 LiCoO₂ 材料晶体结构的破坏与电解液的参与有一定关系。

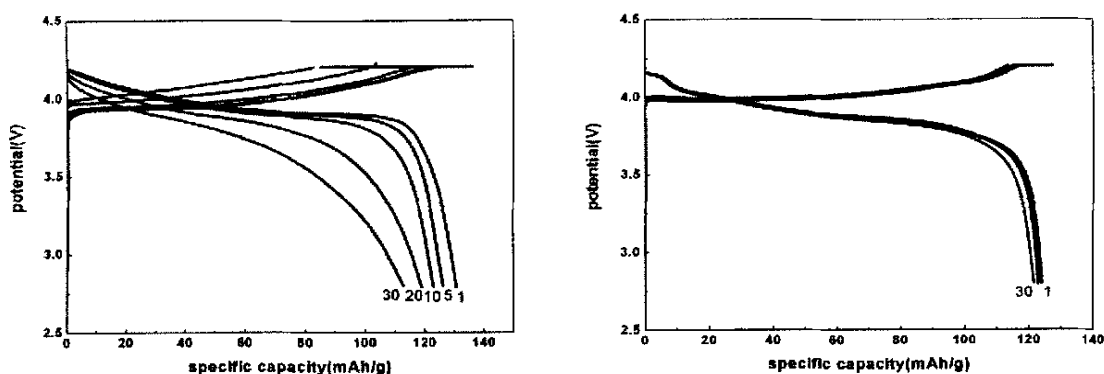


图 4.7 未包覆(左)和包覆 5%Al₂O₃(右) LiCoO₂ 材料的充放电曲线, 电压范围 2.8~4.2 V

图 4.8 是相同实验条件下, 不同 Al₂O₃ 包覆量的 LiCoO₂ 材料的循环曲线, 具体数据列于表 4.5。从表 4.5 的数据可以发现 Al₂O₃ 材料的包覆可以提高 LiCoO₂ 材料的容量保持率。从数据上看, 未包覆的 LiCoO₂ 材料随循环的进行放电比容量衰减较快, 第 1 周放电比容量为 130.9 mAh/g, 第 30 周放电比容量为 114.3 mAh/g, 容量保持率为 87.3%。而包覆 Al₂O₃ 材料后, LiCoO₂ 材料的容量保持率有明显提高, 包覆量为 1%、3%、5%和 10%的 LiCoO₂ 材料循环 30 周的容量保

持率分别为 95.4%、97%、98.1%和 98.1%。比较不同 Al_2O_3 包覆量的 LiCoO_2 材料的容量保持率，可以发现包覆量在 5%以内时，随包覆量的提高， LiCoO_2 材料的容量保持率也不断上升，而包覆量超过 5%后， LiCoO_2 材料的容量保持率则没有明显的变化。综合 Al_2O_3 材料对电池容量的影响，我们认为将包覆量控制在 5%左右是比较理想的选择。

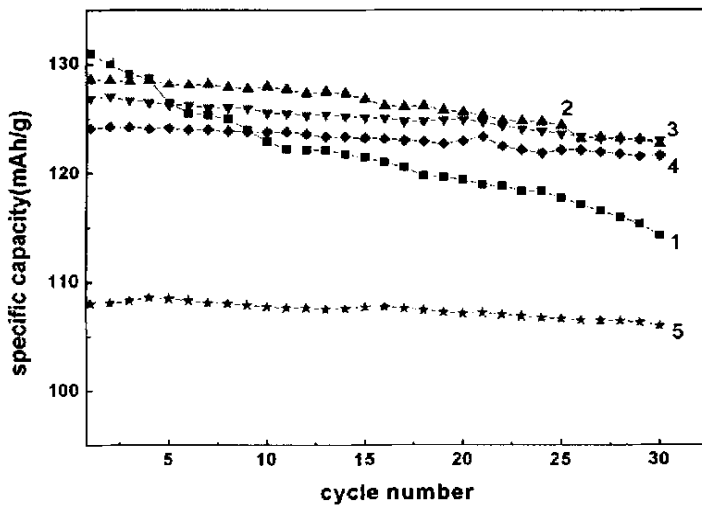


图 4.8 不同 Al_2O_3 包覆材料的循环性能曲线，电压范围 2.8~4.2 V

1■. 0%， 2▲. 1%， 3▼. 3%， 4◆. 5%， 5★. 10%

表 4.5 不同 Al_2O_3 包覆量 LiCoO_2 材料的放电性能(2.8~4.2 V)

Al_2O_3	0%		1%		3%		5%		10%	
	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%
第 1 周	130.9	100	128.6	100	126.9	100	124.1	100	108.0	100
第 10 周	122.9	93.9	128.0	99.5	125.6	99.0	123.8	99.7	107.7	99.7
第 20 周	119.4	91.2	125.6	97.7	125.0	98.5	123.0	99.1	107.1	99.2
第 30 周	114.3	87.3	122.7	95.4	123.1	97.0	121.7	98.1	106.0	98.1

(3) 过充至 4.9 V 时的循环性能

图 4.9 是未包覆和包覆 5%Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 材料在 2.8~4.9 V 电压范围内的充放电曲线，充放电倍率为 1 C。由图可以看出，未包覆的 LiCoO₂ 材料在过充电情况下，反应极化较大，平台范围小，放电电压集中在 4.0 V 以下，随着循环的进行，放电容量下降明显。表 4.6 列出了放电电压分别在 2.8 V 和 4.0 V 时的放电比容量。未包覆的 LiCoO₂ 材料在 4.0 V 以上时几乎没有容量放出，且整个过程中的放电容量衰减较快，第一周放电比容量为 180.3 mAh/g，循环 30 周后放电比容量为 109.5 mAh/g，容量保持率率仅为 60.7%，表明随着锂离子的深度脱出，未包覆的 LiCoO₂ 材料的晶体结构受到明显的破坏。相同条件下，包覆 5%Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 材料，在整个放电过程中有较好的平台。随循环的进行，放电平台降低，至第 30 周时在 4.0 V 以上几乎放不出容量。但是，与未包覆的 LiCoO₂

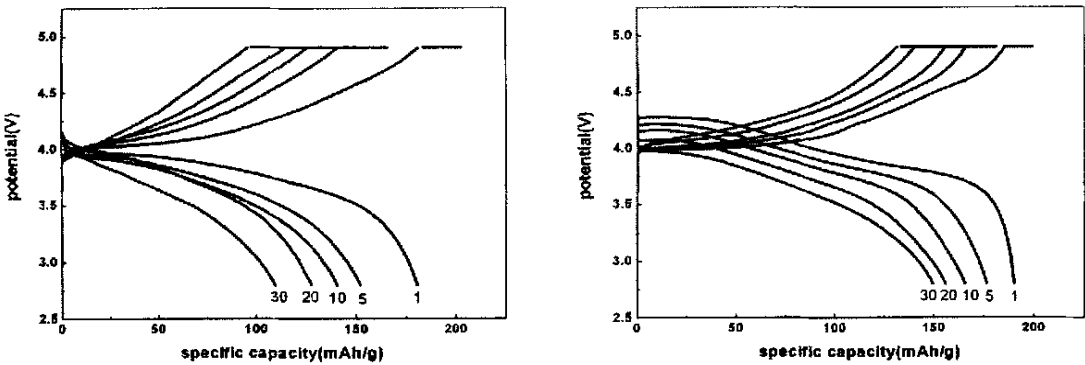


图 4.9 未包覆(左)和包覆 5%Al₂O₃(右) LiCoO₂ 材料的充放电曲线，电压范围 2.8~4.9 V

表 4.6 不同放电电压下 LiCoO₂ 材料的放电比容量 (mAh/g)

mAh/g		循环次数	1	5	10	20	30
未包覆	4.0 V		15.3	6.38	2.38	—	—
	2.8 V		180.3	151.9	141.6	127.5	109.5
包覆 5%Al ₂ O ₃	4.0 V		87.2	69.8	56.1	39.0	1.49
	2.8 V		190.3	176.8	165.8	156.0	149.5

材料相比, 放电性能有明显提高, 第一周放电比容量为 190.3 mAh/g, 较未包覆的 LiCoO_2 材料增大 10 mAh/g, 循环 30 周后放电比容量为 149.5 mAh/g, 容量保持率为 78.6%, 较未包覆的 LiCoO_2 材料增大约 18%。说明 Al_2O_3 包覆可以阻止材料与电解液的直接接触, 抑制过充电时锂离子的深度脱出造成 LiCoO_2 材料晶体结构的破坏。

图 4.10 是相同实验条件下, 不同 Al_2O_3 包覆量 LiCoO_2 材料的循环性能曲线。可以看出, 未包覆 LiCoO_2 材料随循环的进行放电比容量衰减较快, 当有包覆且包覆量不超过 5% 时, 材料的循环性能均有改善并且效果相近, 但当 Al_2O_3 包覆量为 10% 时, 材料的放电性能变差。表 4.7 列出了不同含量 Al_2O_3 包覆的 LiCoO_2

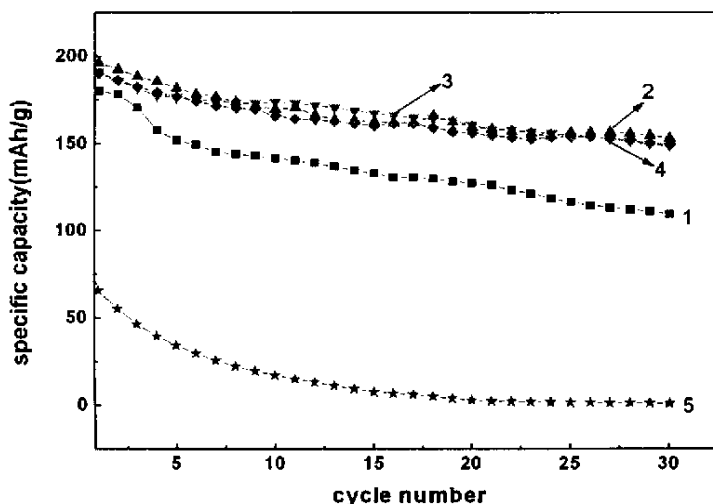


图 4.10 不同 Al_2O_3 包覆材料的循环性能曲线, 电压范围 2.8~4.9 V

1■.0%, 2▲.1%, 3▼.3%, 4◆.5%, 5★.10%

材料在循环第 1 周、第 10 周、第 20 周和第 30 周的放电比容量和容量保持率。从表中数据上看, 未包覆的 LiCoO_2 材料第 1 周放电比容量为 180.3 mAh/g, 第 30 周放电比容量为 109.5 mAh/g, 容量保持率仅为 60.7%。而包覆量为 1%、3%、5%、10% 的 LiCoO_2 材料循环 30 周后的放电比容量分别为 153.2 mAh/g、148.7 mAh/g、149.5 mAh/g 和 1.26 mAh/g; 容量保持率分别为 78.1%、77.7%、78.6% 和 1.9%。比较不同 Al_2O_3 包覆量的 LiCoO_2 材料的放电比容量和容量保持率, 可

以发现当包覆量在 5%以内时，无论放电比容量还是容量保持率均有提高。

表 4.7 不同 Al₂O₃ 包覆量 LiCoO₂ 材料的放电性能(2.8~4.9 V)

Al ₂ O ₃	0%		1%		3%		5%		10%	
	容量 (mAh)	容量 保持率%	容量 (mAh)	容量 保持率%	容量 (mAh)	容量 保持率%	容量 (mAh)	容量 保持率%	容量 (mAh)	容量 保持率%
第 1 周	180.3	100	196.1	100	191.4	100	190.3	100	65.8	100
第 10 周	141.6	78.5	169.6	86.5	173.7	90.7	165.8	87.1	17.1	30.0
第 20 周	127.5	70.7	159.4	81.3	160.6	83.9	156.0	82.0	2.92	4.4
第 30 周	109.5	60.7	153.2	78.1	148.7	77.7	149.5	78.6	1.26	1.9

图 4.11 是未包覆和包覆 5%Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 材料的循环伏安曲线，扫描范围 3.4~4.9 V，扫描速度 0.02 mV/s。可以看出，未包覆的 LiCoO₂ 材料(左)在 4.58 V 发生锂离子的不可逆脱嵌。包覆 5%Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 材料(右)在 4.58 V 锂离子的脱嵌反应表现出较好的可逆性。

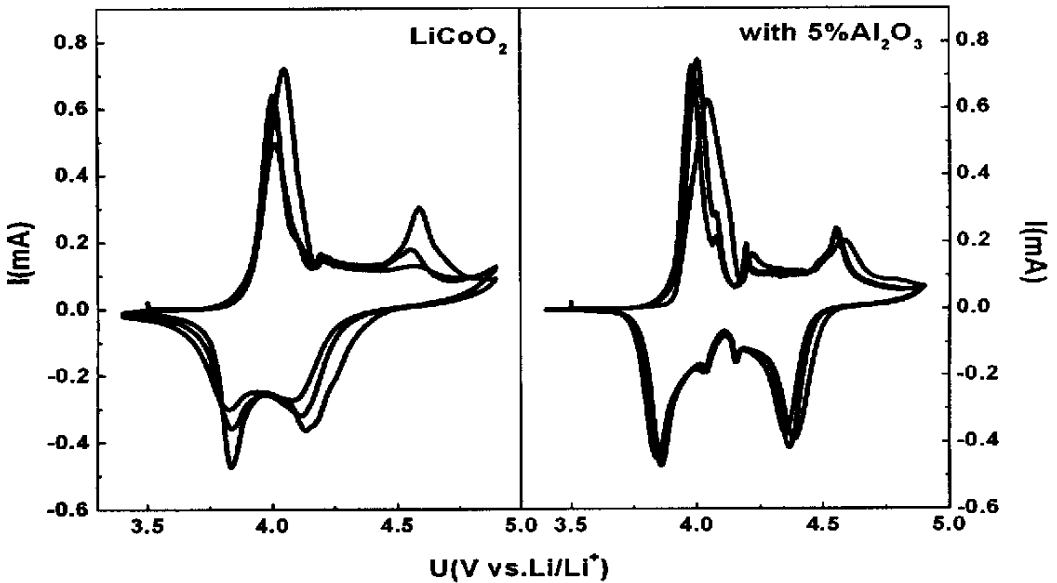


图 4.11 未包覆(左)和包覆 5%Al₂O₃(右) LiCoO₂ 材料起始三周的循环伏安曲线，扫描范围 3.4~4.9 V，扫描速度 0.02 mV/s，Φ=17 mm

(4) 3 C、10 V 过充性能

采用不同 Al_2O_3 包覆量的 LiCoO_2 材料为正极材料，组装成设计容量为 600 mAh 的锂离子电池。图 4.12 为不同 Al_2O_3 包覆量 LiCoO_2 材料的 3 C、10 V 过充图。从图中可以看出，电压随充电时间而缓慢上升，未包覆的 LiCoO_2 材料当电压升至 5.0 V 时开始急剧上升，表明电池内部发生了剧烈的化学反应。并且，电池很快爆炸，燃烧。包覆 1% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料，当充电电压至 5.3 V 时开始迅速上升，且电池也会爆炸、燃烧。说明包覆 1% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料仅对 3 C、10 V 过充电有一定的延缓作用。包覆 3% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料，电压自 5.26 V 迅速上升至 10.40 V (设定电压为 10 V)，之后电压不再随充电时间而变化。由图 4.12 中插图可以看出，包覆 3% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料，3 C 充电至 10 V 后继续恒压充电 1.5 小时，电池仍然没有出现爆炸、燃烧等现象。

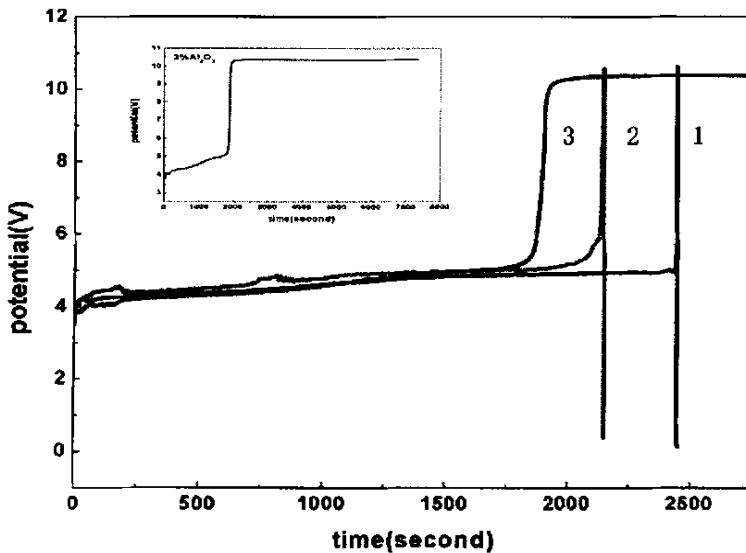


图 4.12 3 C、10 V 过充条件下电位—时间曲线：1、0% Al_2O_3 ，2、1% Al_2O_3 ，3、3% Al_2O_3

图 4.13 为包覆 3%和 5% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料 3 C、15 V 过充图。3% Al_2O_3 包覆的 LiCoO_2 材料虽然在 3 C、10 V 实验中表现出了较好的耐过充性能，但从图 4.13 的结果来看，包覆 3% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料不能耐 3 C、15 V 过充，而当

包覆为 5% 时, 可以 3 C 充电至 15.14 V (设定电压为 15 V)。由图 4.13 插图可以看出, 包覆 5%Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 材料 3 C 充电至 15 V 后, 继续恒压充电 40 分钟仍然没有出现爆炸或燃烧。

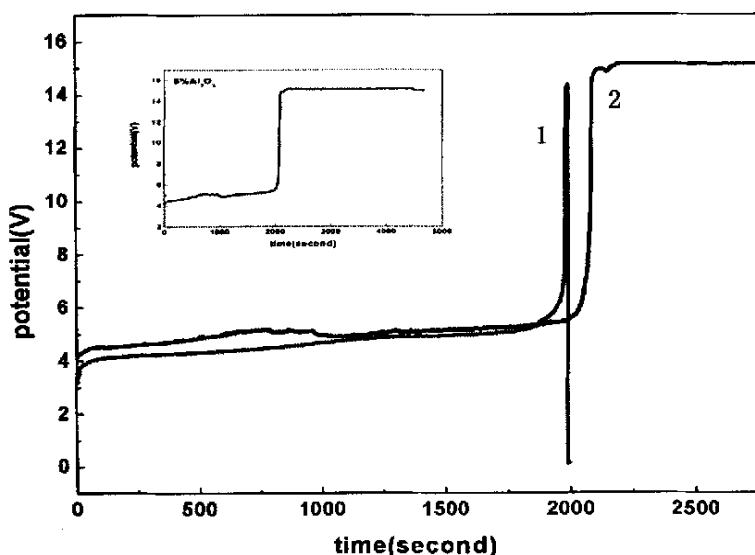


图 4.13 3 C、15 V 过充条件下电位—时间曲线: 1、3%Al₂O₃, 2、5%Al₂O₃

普遍认为, 过充电时的 Li_xCoO₂ 具有热不稳定性和氧化性^[10-15]。未与电解液接触时, 由于晶型的转变会放出热量, 当与电解液接触后, 除了会发生晶型转变的同时还会与电解液发生氧化还原反应, 如:



导致电解液在 Li_xCoO₂ 材料表面的氧化, 放热量明显增加。并且, 此反应是一个自催化反应, 一旦开始就会导致热失控。就晶型转变与氧化电解液的放热量进行对比, 氧化电解液放热量比晶型转变放热量要高许多倍^[16,17]。所以, 通过 Al₂O₃ 对 LiCoO₂ 材料进行包覆, 可以稳定过充电时 Li_xCoO₂ 的结构, 同时, 一定程度上隔绝了过充电态 Li_xCoO₂ 与电解液的直接接触, 避免高电压时 Li_xCoO₂ 和电解液的相互作用。所以包覆 Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 材料放电比容量随着循环衰减较

小。3%Al₂O₃ 包覆的 LiCoO₂ 材料可耐 3 C、10 V 过充，5%Al₂O₃ 包覆的 LiCoO₂ 材料可耐 3 C、15 V 过充。

4.2 MgO 包覆对 LiCoO₂ 材料过充安全性能的影响

4.2.1 LiCoO₂ 材料表面的 MgO 包覆

在去离子水中加入一定量的 LiCoO₂，搅拌约 30 分钟使之均匀分散。然后加入一定量的 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O，继续搅拌 1 小时后，逐滴加入适量的稀释了 100 倍的氨水(体积比)，则 LiCoO₂ 材料表面生成 Mg(OH)₂ 膜。继续搅拌 2 小时后过滤，得到的产品用 Mg(OH)₂ 饱和溶液洗涤 3 次。然后，在烘箱中于 80 °C 干燥 2 小时使残留水分蒸干。最后将上述材料置于马弗炉中，以 5 °C/min 速度升温至 550 °C 并在此温度恒温 5 小时。在此条件下，LiCoO₂ 材料表面的 Mg(OH)₂ 脱水转变为 MgO 膜。改变 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 与 LiCoO₂ 材料的摩尔比，可以获得不同包覆量的 LiCoO₂ 材料。文中，我们合成出包覆量为 1%，3%，5% 和 10% 的实验样品。同时为了研究包覆层的性质，我们在相同条件合成了纯 MgO 材料。

4.2.2 MgO 包覆 LiCoO₂ 材料的表征

(1) SEM、EDS 和 TEM 表征

图 4.14 为 MgO 包覆量为 1%、3%、5% 和 10% 的 LiCoO₂ 材料的 SEM 图。由图可以观察到，经 MgO 包覆的 LiCoO₂ 表面存在有小颗粒存在，比较不同 MgO 包覆量的 LiCoO₂ 材料的 SEM 图，可以发现随着包覆量的提高，材料表面的颗粒数量增加。

图 4.15 给出了 MgO 包覆量为 1%、3%、5% 和 10% 的 LiCoO₂ 材料的 EDS 谱图，具体数据列于表 4.8。从谱图的结果上看，可以确定包覆后的 LiCoO₂ 材料表面存在 MgO，且 Mg 的原子百分数和质量百分数均随着包覆量的增大而增加，这与 SEM 观察到的现象相吻合，可能由于包覆过程中清洗的原因，实际包覆量较理论值偏小。

图 4.16 是包覆 5%MgO 的 LiCoO₂ 材料的 TEM 图，从图中可以观察到在 LiCoO₂ 材料表面确实存在包覆层，这一结果与 SEM、EDS 的结论相吻合。同时，通过 TEM 还可以测出在 LiCoO₂ 材料表面包覆层的厚度为 25nm 左右。

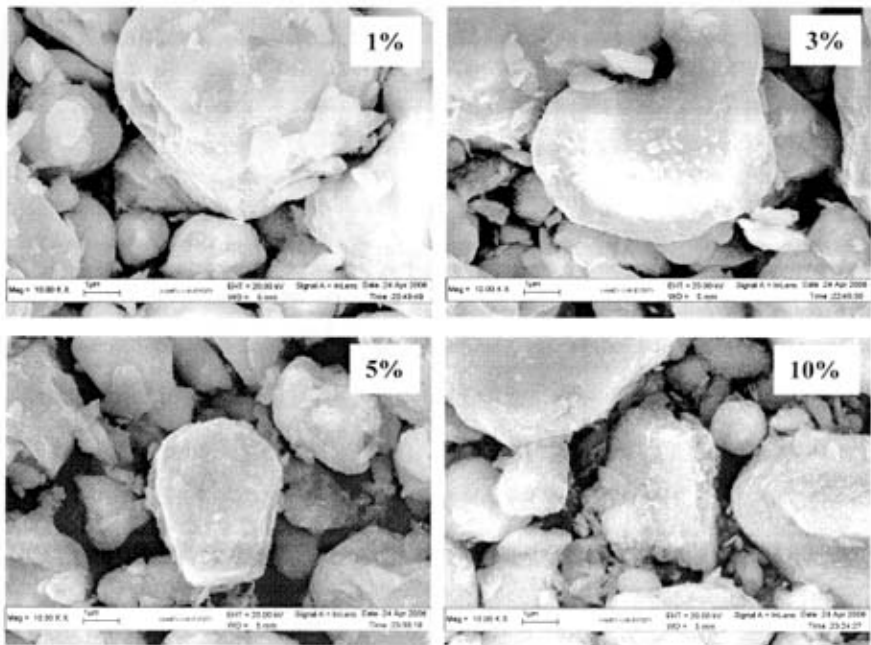


图 4.14 不同 MgO 包覆量的样品 SEM 图

表 4.8 不同 MgO 包覆量的 LiCoO_2 材料表面元素百分含量

元素	百分比	MgO 含量			
		1%	3%	5%	10%
O K	Weight%	24.06	29.75	30.15	40.69
	Atomic%	53.70	60.56	60.97	70.28
Co K	Weight%	75.62	69.47	68.98	56.45
	Atomic%	45.82	38.39	37.87	26.47
Mg K	Weight%	0.33	0.78	0.87	2.86
	Atomic%	0.48	1.05	1.16	3.25
Mg 计算值	Weight%	0.26	0.80	1.36	2.79
	Atomic%	0.33	1.01	1.69	3.45

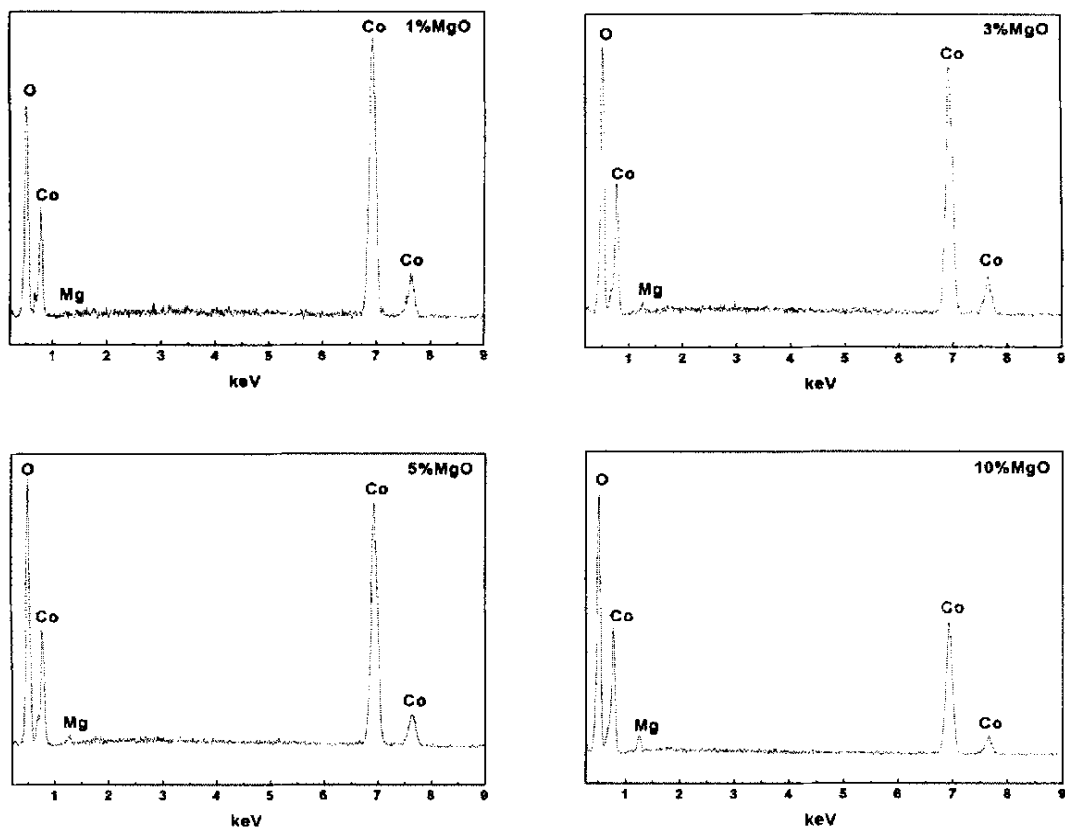


图 4.15 不同 MgO 包覆量的样品 EDS 图

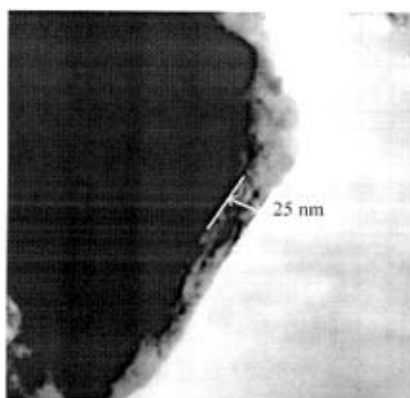


图 4.16 包覆 5%MgO 的 LiCoO_2 材料 TEM 图

(2) XRD 结构表征

图 4.17 为未包覆的 LiCoO₂ 材料和不同 MgO 包覆量的 LiCoO₂ 材料的 XRD 谱图。比较二者的谱图可以发现, 经过 MgO 的包覆的 LiCoO₂ 材料的 XRD 特征衍射峰没有发生明显变化。进一步比较 MgO 包覆前后的 LiCoO₂ 材料的晶格参数的变化(具体数据列于表 4.9), 可以发现不同 MgO 的包覆量的 LiCoO₂ 材料的晶格参数与未包覆的 LiCoO₂ 材料相近, 说明该方法形成的 MgO 包覆层对 LiCoO₂ 材料的晶体结构没有明显的影响。图 4.18 给出了相同条件下制备出的纯 MgO 的 XRD 谱图, 图中有明显的 MgO 衍射峰, 表明得到的 MgO 是以晶态存在。我们推测因为包覆层很薄, 所以在 LiCoO₂ 的 XRD 图上没有发现 MgO 的衍射峰, 与文献^[18]报道的一样。

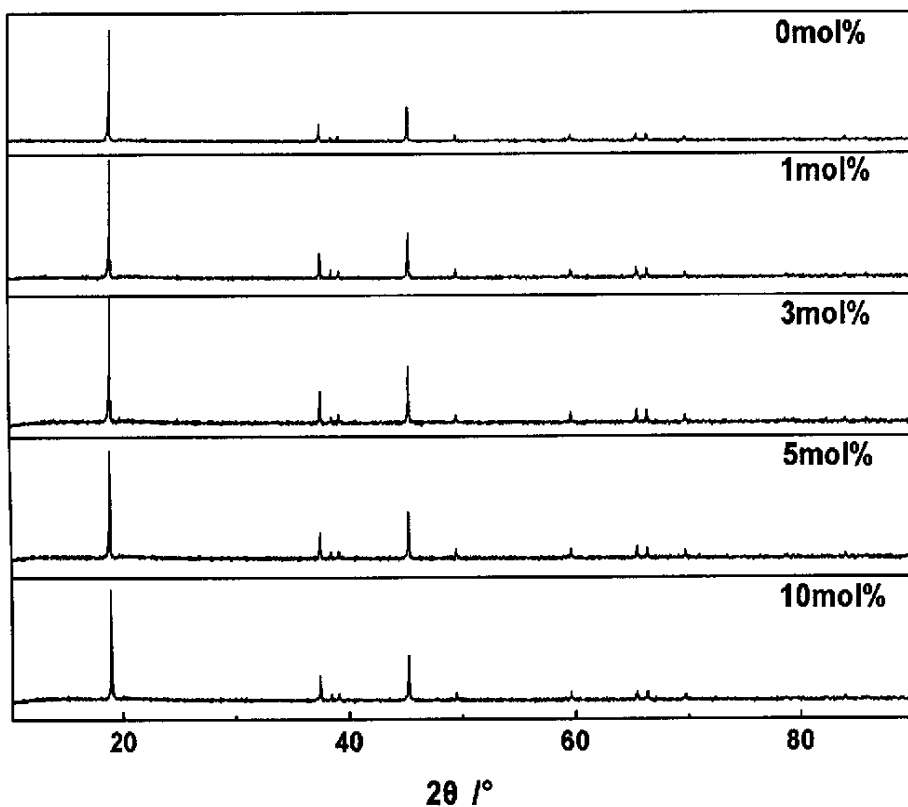


图 4.17 不同 MgO 包覆量的样品 XRD 图

表 4.9 不同 MgO 包覆量的样品的晶胞参数:

MgO	0%	1%	3%	5%	10%
a	2.815	2.81426	2.81449	2.81517	2.81428
c	14.049	14.0421	14.04288	14.0439	14.0471
c/a	4.99076	4.9896	4.9895	4.9886	4.9912

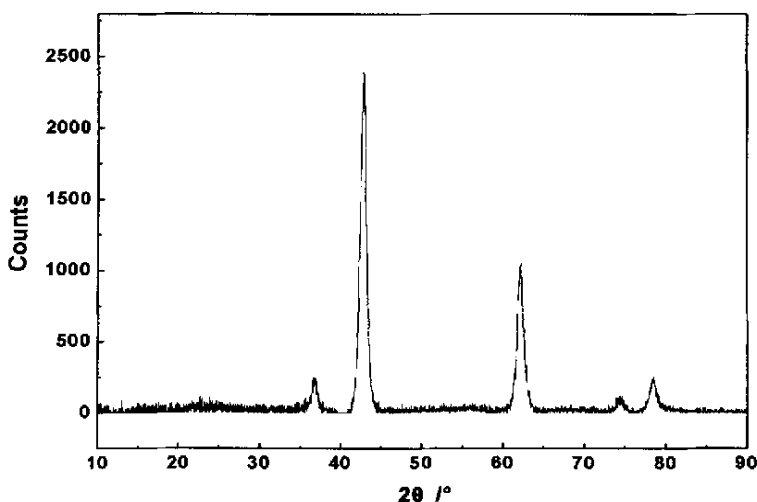


图 4.18 相同条件下制备的 MgO 的 XRD 图

4.2.3 MgO 包覆 LiCoO_2 材料的热稳定性研究

按照前述方法,在脱去部分Li的钴酸锂表面包覆5%MgO。图4.19为包覆前后 Li_xCoO_2 材料的热重/差热分析(TG/DTA)谱图。实验在 N_2 保护气氛下进行,样品升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度扫描范围为室温至 400°C 。从图4.19中的DTA曲线可以看出,未包覆的 Li_xCoO_2 材料随着温度的升高在 200°C 时,出现一放热峰。而经MgO包覆的 Li_xCoO_2 材料在相同条件下则没有观察到放热峰。同时,由对应的TG曲线可以看出,未包覆的 Li_xCoO_2 材料自 200°C 开始出现明显失重,在 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 范围内的失重为7.2%。而MgO包覆后的 Li_xCoO_2 材料在相同条件下的失重仅为1.0%。说明经MgO包覆, Li_xCoO_2 材料的热稳定性大大提高。比较图4.6和图4.19,发现MgO包覆后的效果稍优。

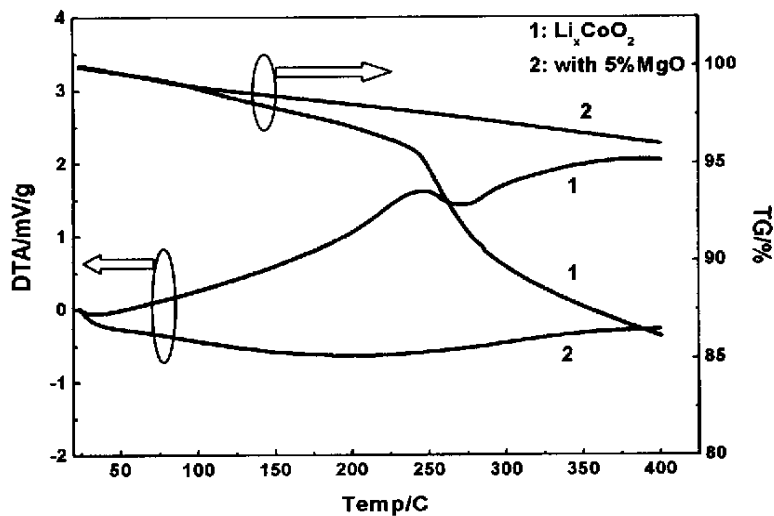


图 4.19 贫锂态 Li_xCoO_2 的 DSC 曲线

4.2.4 MgO 包覆 LiCoO_2 材料的电化学性能研究

(1) 放电容量

表 4.10 列出了不同 MgO 包覆量的 LiCoO_2 材料首圈 0.2 C 放电的放电比容量，充电截止电压为 4.2 V。从表中的数据上看，当 MgO 包覆量不超过 5% 时，包覆后的 LiCoO_2 材料的放电比容量有所增加，包覆 10% MgO 的 LiCoO_2 材料放电比容量有所下降。如果扣除 MgO 包覆量对 LiCoO_2 材料放电比容量的影响，则经 MgO 包覆后 LiCoO_2 的放电比容量均有增加，说明 MgO 包覆可以提高 LiCoO_2 材料的放电比容量。

表 4.10 不同 MgO 包覆量的 LiCoO_2 材料首圈 0.2 C 放电比容量(2.8~4.2 V)

MgO		0%	1%	3%	5%	10%
容量(mAh/g)	包覆	136.8	138.8	142.1	137.2	132.3
	去除包覆	136.8	139.4	143.8	140.0	137.9

表 4.11 列出了不同 MgO 包覆量的 LiCoO_2 材料首圈 0.2 C 放电的放电比容量，

充电截止电压为 4.9 V。由表中数据可见，包覆 1%、3%、5%MgO 的 LiCoO₂ 材料的放电比容量比未包覆材料要高，包覆 10%MgO 的材料放电比容量比未包覆材料偏低。扣除材料中 MgO 包覆量对 LiCoO₂ 材料放电容量的影响，则 MgO 包覆量在 5%以内时，LiCoO₂ 材料的实际放电比容量且随包覆量的提高而不断上升，增幅在 8.4%左右。而包覆 10%MgO 的 LiCoO₂ 的实际放电比容量较未包覆的 LiCoO₂ 材料有所降低。

表 4.11 不同 MgO 包覆量的 LiCoO₂ 材料首圈 0.2 C 放电比容量(2.8~4.9V)

MgO		0%	1%	3%	5%	10%
容量(mAh/g)	包覆	222.2	239.5	238.1	236.5	205.2
	扣除包覆	222.2	240.5	241.0	241.4	213.9

(2) 正常充放电条件下的循环性能

图 4.20 为未包覆和包覆 5%MgO 的 LiCoO₂ 材料在 2.8~4.2 V 电压范围内的充放电曲线，充放电倍率为 1 C。从二者的放电曲线上看，未包覆的材料随循环的进行放电平台逐渐降低，平台范围逐步减小，放电容量下降明显，表明随着锂离子的不断嵌入/脱出，未包覆的 LiCoO₂ 材料的晶体结构受到明显的破坏。而从包覆 5%MgO 的材料的充放电曲线上则可以观察到，循环 30 周后材料的放电曲

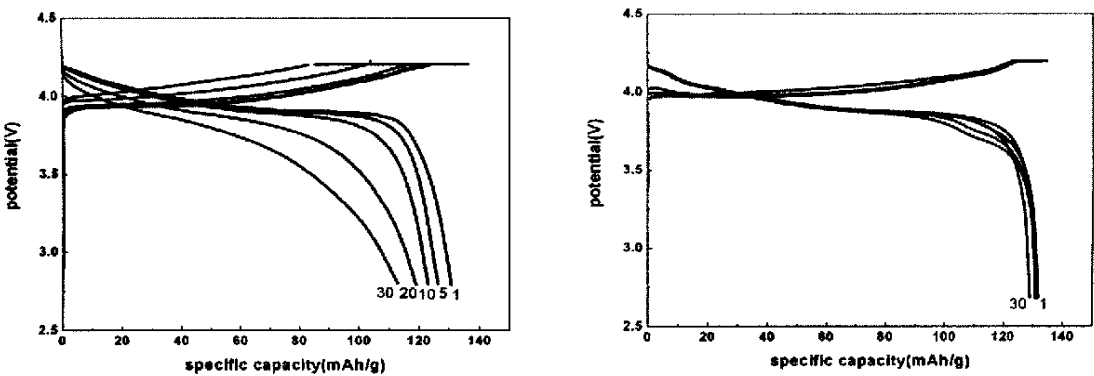


图 4.20 未包覆(左)和包覆 5%MgO(右)LiCoO₂ 材料的充放电曲线，电压范围 2.8~4.2 V

线基本可以保持不变。说明在 2.8~4.2 V 电压范围内经过 MgO 的包覆，充、放电过程 LiCoO₂ 材料晶体结构的破坏得到明显的抑制。

图 4.21 是相同实验条件下，不同 MgO 包覆量的 LiCoO₂ 材料的循环性能曲线，具体数据列于表 4.12。可以看出，经 MgO 包覆后的 LiCoO₂ 材料不论放电比容量还是容量保持率均有提高。未包覆的 LiCoO₂ 材料循环 30 周后的放电比容

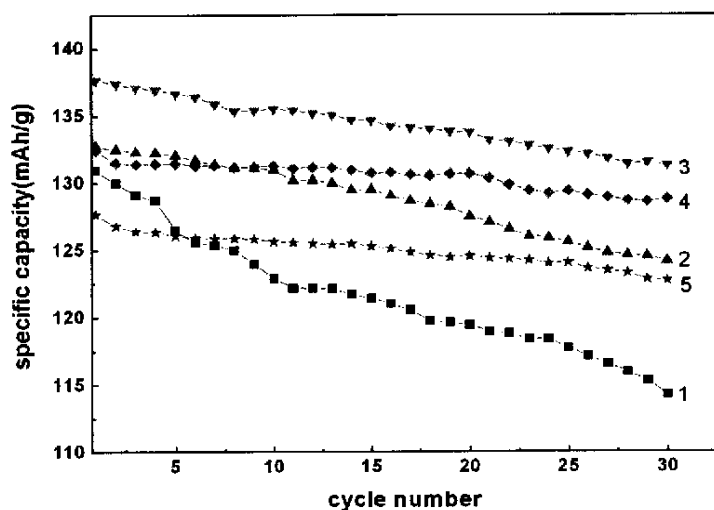


图 4.21 不同 MgO 包覆 LiCoO₂ 材料的循环性能曲线，电压范围 2.8~4.2 V

1■.0%， 2▲.1%， 3▼.3%， 4◆.5%， 5★.10%

表 4.12 不同 MgO 包覆量 LiCoO₂ 材料的放电性能(2.8~4.2 V)

MgO	0%		1%		3%		5%		10%	
	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%
第 1 周	130.9	100	132.8	100	137.6	100	132.4	100	127.7	100
第 10 周	122.9	93.9	131.0	98.6	135.5	98.5	131.3	97.3	125.6	98.4
第 20 周	119.4	91.2	127.5	96.0	133.8	97.2	130.7	98.7	124.6	97.6
第 30 周	114.3	87.3	124.2	93.5	131.4	95.5	128.8	97.3	122.8	96.2

量为 114.3 mAh/g, 容量保持率为 87.3%, 而包覆量为 1%、3%、5% 和 10% 的 LiCoO_2 材料循环 30 周的放电比容量和容量保持率分别为 124.2 mAh/g、137.6 mAh/g、128.8 mAh/g、122.8 mAh/g 和 93.5%、95.5%、97.3% 和 96.2%。比较不同 MgO 包覆量的 LiCoO_2 材料的放电容量和容量保持率, 可以发现包覆量为 3% 时, 材料的放电比容量最大, 而包覆量为 5% 时, 材料的容量保持率最高。所以我们认为将包覆量控制在 3%~5% 是比较理想的选择。

(3) 过充至 4.9 V 时的循环性能

图 4.22 是未包覆和包覆 5% MgO 的 LiCoO_2 材料在 2.8~4.9 V 电压范围内的充放电曲线, 充放电倍率为 1 C。可以看出, 两种材料的充放电曲线相似, 未包覆的 LiCoO_2 材料放电电压集中在 4.0 V 以下, 包覆 5% MgO 的 LiCoO_2 材料循环 10 周后放电电压也集中在 4.0 V 以下。但包覆 5% MgO 的 LiCoO_2 材料与未包覆的 LiCoO_2 材料相比, 放电平台电压会有所升高, 平台电压范围也有所增大。表 4.13 列出了放电电压分别在 2.8 V 和 4.0 V 时的放电比容量。未包覆的 LiCoO_2 材料在 4.0 V 以上时几乎没有容量放出, 包覆 5% MgO 的 LiCoO_2 材料第 1 周在 4.0 V 以上的放电容量为总容量的 31%, 第 5 周在 4.0 V 以上的放电容量为总容量的 18%, 第 10 周时在 4.0 V 以上几乎没有容量放出。同时, 未包覆的 LiCoO_2 材料第一周放电容量为 180.3 mAh/g, 循环 30 周后放电容量为 109.5 mAh/g, 容量保持率率为 60.7%, 包覆后的材料第一周放电容量为 202.2 mAh/g, 循环 30 周

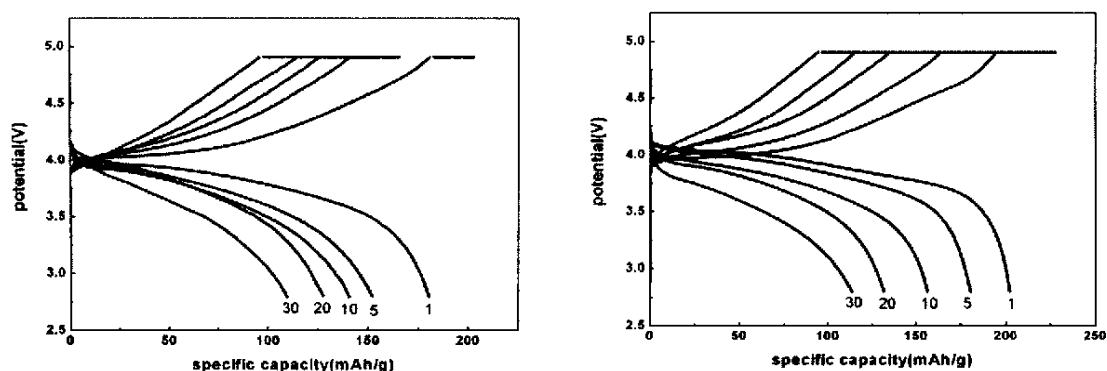


图 4.22 未包覆(左)和包覆 5% MgO (右) LiCoO_2 材料的充放电曲线, 电压范围 2.8~4.9V

后放电容量为 114.2 mAh/g，容量保持率率为 56.5%，说明 MgO 包覆对材料和电解液的接触有一定的抑制作用，同时也抑制了过充电时锂离子的深度脱出造成 LiCoO₂ 材料晶体结构的破坏，但循环效果不佳。

表 4.13 不同放电电压下 LiCoO₂ 材料的放电比容量 (mAh/g)

循环次数		1	5	10	20	30
mAh/g						
未包覆	4.0 V	15.3	6.38	2.38	—	—
	2.8 V	180.3	151.9	141.6	127.5	109.5
包覆	4.0 V	63.1	32.7	6.79	3.05	—
	2.8 V	202.2	180.5	156.6	133.2	114.2

图 4.23 是相同实验条件下，不同 MgO 包覆量的 LiCoO₂ 材料的循环性能曲线，具体数据列于表 4.14。从数据上看，未包覆的 LiCoO₂ 材料第 1 周放电比容量为 180.3 mAh/g，第 30 周放电比容量为 109.5 mAh/g，容量保持率为 60.7%。而 MgO 包覆量为 1%、3%、5%、10% 的 LiCoO₂ 材料循环 30 周后的放电比容量分别为 124.4 mAh/g、116.8 mAh/g、114.2 mAh/g 和 14.7 mAh/g；容量保持率分别为 60.6%、57.0%、56.5%和 9.3%。比较不同 MgO 包覆量的 LiCoO₂ 材料的放

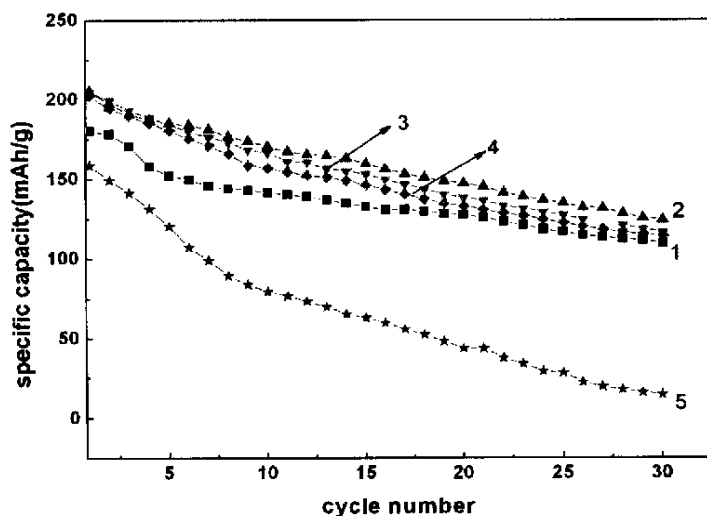


图 4.23 不同 MgO 包覆材料的循环性能曲线，电压范围 2.8~4.9 V

1■. 0%， 2▲. 1%， 3▼. 3%， 4◆. 5%， 5★. 10%

表 4.14 不同 MgO 包覆量 LiCoO₂ 材料的放电性能(2.8~4.9 V)

MgO	0%		1%		3%		5%		10%	
	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%	容量 (mAh)	容量 保持 率%
第 1 周	180.3	100	205.2	100	204.9	100	202.2	100	158.5	100
第 10 周	141.6	78.5	170.3	83.0	166.4	81.2	156.6	77.4	79.6	50.2
第 20 周	127.5	70.7	147.2	71.7	138.7	67.7	133.2	65.9	43.7	27.6
第 30 周	109.5	60.7	124.4	60.6	116.8	57.0	114.2	56.5	14.7	9.3

电比容量和容量保持率，可以发现，当 MgO 包覆量为 1%时，LiCoO₂ 材料的放电比容量最高，但循环 30 周后的容量保持率与未包覆的 LiCoO₂ 材料相当。同时发现当包覆量在 5%以内时，随包覆量的提高 LiCoO₂ 材料的放电比容量和容量保持率保持率逐渐降低，当包覆量为 10%时，下降明显。

图 4.24 是未包覆和包覆 5% MgO 的 LiCoO₂ 材料的循环伏安曲线，扫描范围 3.4~4.9 V，扫描速度 0.02 mV/s。可以看出，未包覆的 LiCoO₂ 材料(左) 在 4.58 V 发生锂离子的不可逆脱嵌，包覆后的材料(右)在 4.58 V 虽然首圈表现出一定的可逆性，但之后仍表现为不可逆脱嵌。因此，我们认为通过 MgO 包覆不能隔绝充电态 Li_xCoO₂ 与电解液的直接接触，只是对它们的反应有一定的抑制作用。

表 4.15 列出了包覆量不超过 5%的情况下，不同充电截止电压和不同扣除包覆物后 LiCoO₂ 材料首圈 0.2C 放电的放电比容量。可以看出，Al₂O₃ 包覆量的 LiCoO₂ 材料，扣除包覆物，当充电截止电压为 4.2 V 时，计算得到 LiCoO₂ 材料的放电比容量比未包覆 LiCoO₂ 材料稍有降低；当充电截止电压为 4.9 V 时，计算得到 LiCoO₂ 材料的放电比容量比未包覆 LiCoO₂ 材料有所提高。MgO 包覆 LiCoO₂ 材料，扣除包覆物，在两种电压范围内的计算得到 LiCoO₂ 材料的的放电比容量比未包覆 LiCoO₂ 材料有所提高，且当充电截止电压为 4.9 V 时，提高较大(约 10%)。表 4.16 列出了包覆量不超过 5%的情况下，不同充电截止电压，不同包覆材料 1 C 循环 30 周后的容量保持率。我们发现，在两种电压范围下，不同 Al₂O₃ 包覆量的 LiCoO₂ 材料 1 C 循环的容量保持率均有明显改善。但是，MgO 包覆的 LiCoO₂ 材料，当充电截止电压为 4.9 V 时容量保持率较差，比较相同条

件下 Al₂O₃ 包覆的材料要逊色很多，这与我们 CV 的结果是一致的；而当充电截

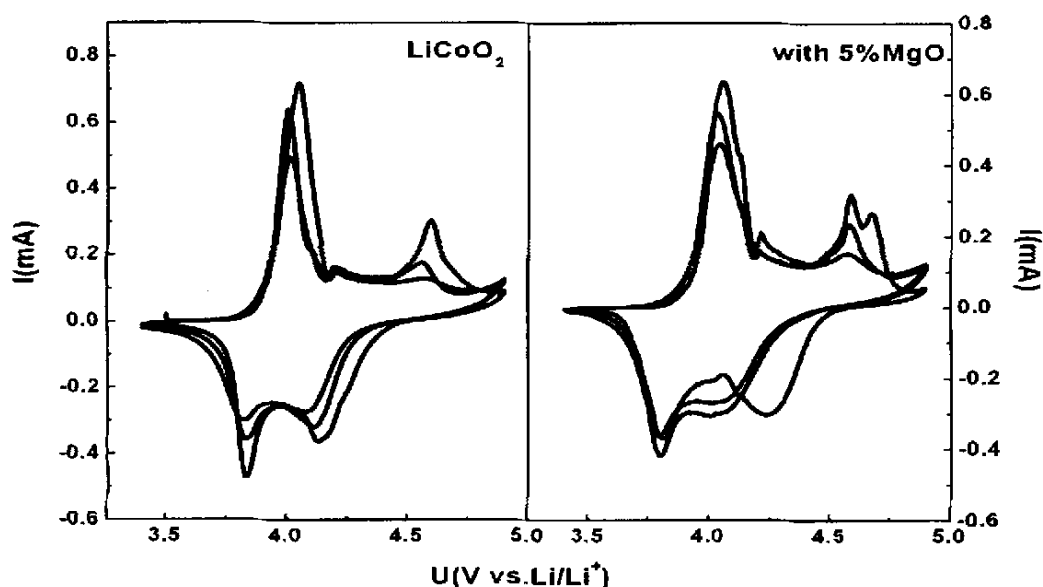


图 4.24 未包覆(左)和包覆 5%MgO(右) LiCoO₂ 材料起始三周的循环伏安曲线，扫描范围 3.4~4.9 V，扫描速度 0.02mV/s

表 4.15 扣除包覆物后计算得 LiCoO₂ 材料首圈 0.2 C 的放电比容量(mAh/g)

mAh/g		0%	1%	3%	5%
Al ₂ O ₃	2.8~4.2 V	136.8	134.9	131.0	128.5
	2.8~4.9 V	222.2	230.3	230.1	226.1
MgO	2.8~4.2 V	136.8	140.2	146.5	144.4
	2.8~4.9 V	222.2	241.9	245.5	248.9

表 4.16 不同包覆材料 1 C 循环 30 周后的容量保持率(%)

%		0%	1%	3%	5%
Al ₂ O ₃	2.8~4.2 V	87.3	95.4	97.0	98.1
	2.8~4.9 V	60.7	78.1	77.7	78.6
MgO	2.8~4.2 V	87.3	93.5	95.5	97.3
	2.8~4.9 V	60.7	60.6	57.0	56.5

止电压为 4.2 V 时的容量保持率较未包覆材料有所提高。

(4) 3 C、10 V 条件下过充性能

分别采用 1%和 5%MgO 包覆及未包覆的 LiCoO_2 材料作为正极材料, 组装成设计容量为 600 mAh 的锂离子电池。图 4.25 为不同 MgO 包覆量 LiCoO_2 材料的 3 C、10 V 过充图。从中我们看到, 包覆 1%MgO 的 LiCoO_2 材料, 电压随充电时间缓慢上升, 当升 5.0 V 时开始急剧上升, 之后电池爆炸、燃烧, 与未包覆的 LiCoO_2 相比几乎没有差异。包覆 5%MgO 的 LiCoO_2 材料, 电压升至 5.34 V 后开始迅速上升至 10.2 V(设定电压为 10 V), 保持 10 秒后, 电池燃烧。因此在 LiCoO_2 表面包覆 MgO 的方法仅仅对 LiCoO_2 材料的 3 C、10 V 起到了延缓作用, 达不到耐过充的效果。

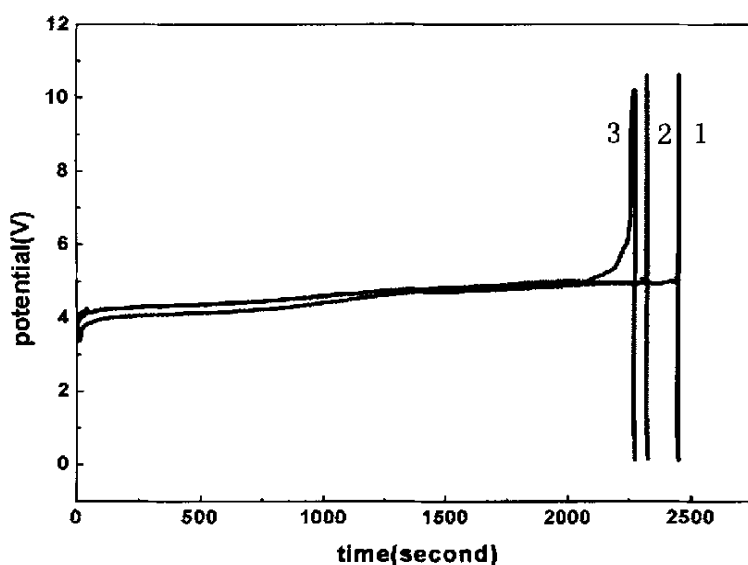


图 4.25 3 C、10 V 过充条件下的电位—时间曲线: 1、0%MgO, 2、1% MgO, 3、5% MgO

4.3 本章小结

本章主要通过 Al_2O_3 和 MgO 包覆来改善 LiCoO_2 材料的过充性能, 主要得出以下结论:

- (1) 溶胶-凝胶法制备的 Al₂O₃ 以无定形态存在, 共沉淀法制备的 MgO 以晶态存在, 两种包覆物都只是覆盖在材料表面, 对 LiCoO₂ 材料本身结构未构成影响。
- (2) 在脱去部分锂的 Li_xCoO₂ 材料表面包覆 5%Al₂O₃ 或 5%MgO, 均能提高 Li_xCoO₂ 材料的热稳定性, 抑制活性氧的生成, 减小失重, 且效果相似。
- (3) 当包覆量小于 5%时, 在 2.8~4.2 V 工作电压范围内, Al₂O₃ 包覆的 LiCoO₂ 材料的放电比容量较未包覆 LiCoO₂ 偏小, 而在 2.8~4.9 V 电压范围则较未包覆的 LiCoO₂ 略有增大; MgO 包覆的 LiCoO₂ 材料无论在 2.8~4.2 V 还是 2.8~4.9 V 放电比容量均较未包覆 LiCoO₂ 有所增大。
- (4) 无论在 2.8~4.2 V 还是 2.8~4.9 V 电压范围内, Al₂O₃ 包覆 LiCoO₂ 材料的容量保持率均较 MgO 包覆 LiCoO₂ 材料有所提高, 其中高电位下提高更为显著。
- (5) 在 3 C、10 V 过充实验中, 包覆 3%Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 材料可耐 3 C、10 V 过充, 包覆 5%Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 材料时可耐 3 C、15 V 过充。相同实验条件下, 包覆 5%MgO 的 LiCoO₂ 材料仅对过充有一定的延缓作用而不能耐 3 C、10 V 过充, 这与 CV 和充电截止电压为 4.9 V 情况下的循环性能结果是吻合的。

参考文献:

- [1] 李普良, 徐 舜, 习小明, 王 荣, MgO 包覆LiCoO₂ 的结构及性能[J], 矿冶工程, 2004, 24, 6: 61-62
- [2] Wang Honga, Chen Ming-Cai, Modification of LiCoO₂ by Surface Coating with MgO/TiO₂/SiO₂ for High-Performance Lithium-Ion Battery[J], Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(2): A82-A85
- [3] George Ting-Kuo Fey, Cheng-Zhang Lu, Jiun-Da Huang, T. Prem Kumar, Yu-Chen Chang, Nanoparticulate coatings for enhanced cyclability of LiCoO₂ cathodes[J], J. Power Sources, 2005, 146:65-70
- [4] Zhaoxiang Wang, Lijun Liu, Liquan Chen, Xuejie Huang, Structural and electrochemical characterizations of surface-modified LiCoO₂ cathode materials for Li-ion batteries[J], Solid State Ionics, 2002, 148: 335-342
- [5] Jaephil Cho, Chan-Soo Kim, Sang-Im Yoo, Improvement of Structural Stability of LiCoO₂ Cathode during Electrochemical Cycling by Sol-Gel Coating of SnO₂[J], Electrochemical and Solid-State Letters, 2000, 3(8): 362-365
- [6] Zhaoxiang Wang, Chuan Wu, Lijun Liu, et al. Electrochemical Evaluation and Structural Characterization of Commercial LiCoO₂ Surfaces Modified with MgO for Lithium-Ion Batteries[J], J. Electrochem. Soc., 2002, 149(4): A466-A471
- [7] Jaephil Cho, Yong Jeong Kim, Byungwoo Park, Novel LiCoO₂ Cathode Material with Al₂O₃ Coating for a Li Ion Cell[J], Chem. Mater., 2000, 12: 3788-3791

- [8] Seung-Taek Myung, Kentarou Izumi, Shinichi Komaba, Yang-Kook Sun, Hitoshi Yashiro, and Naoaki Kumagai, Role of Alumina Coating on Li-Ni-Co-Mn-O Particles as Positive Electrode Material for Lithium-Ion Batteries[J], Chem. Mater., 2005, 17: 3695-3704
- [9] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells[J], Solid State Ionics, 1994, 69(3-4): 265-270
- [10] D. D. MacNeil, J. R. Dahn, The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes[J], J. Electrochem. Soc., 2001, 148(11): A1205-A1210
- [11] Qingsong Wang, Jinhua Suna, Xiaolin Yao, et al. Thermal stability of $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries[J], Thermochimica Acta, 2005, 437: 12-16
- [12] 李建刚, 杨东平, 万春荣, 杨张平, 锂离子电池正极/电解液的界面反应[J], 电池, 2004, 34(2): 135-137
- [13] Yoshiyasu Saito, Kiyonami Takano, Akira Negishi, Thermal behavior of lithium-ion cells during overcharge[J], J. Power Sources, 2001, 97-98: 693-696
- [14] Gerardine G. Botte, Ralph E. White and Zhengming Zhang, Thermal stability of $\text{LiPF}_6\text{-EC:EMC}$ electrolyte for lithium ion batteries[J], J. Power Sources, 2001, 97-98: 570-575
- [15] Hossein Maleki, Guoping Deng, Anaba Anani, Jason Howard, Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components[J], J. Electrochem. Soc., 1999, 149(9): 3224-3229
- [16] D. D. MacNeil, L. Christensen, J. Landucci, J. M. Paulsen, J. R. Dahna, An Autocatalytic Mechanism for the Reaction of Li_xCoO_2 in Electrolyte at Elevated Temperature[J], J. Electrochem. Soc., 2000, 147(3): 970-979
- [17] Yasunori Baba, Shigeto Okada, Jun-ichi Yamaki, Thermal stability of Li_xCoO_2 cathode for lithium ion battery[J], Solid State Ionics, 2002, 148(3-4): 311-316
- [18] M. Mladenov, R. Stoyanova, E. Zhecheva, S. Vassilev, Effect of Mg doping and MgO -surface modification on the cycling stability of LiCoO_2 electrodes[J], Electrochemistry Communications, 2001, 3: 410-416

结论

本文主要研究电池过充安全问题,在电解液耐过充添加剂和对 LiCoO_2 材料进行包覆两个方面开展了系统的工作。电解液方面,根据锂离子电池中电解液添加剂应满足的条件,选用了二甲苯和环己基苯两种电解液添加剂。通过循环伏安、SEM、EIS、XRD 等方法对添加剂的过充保护作用进行了探讨。在 LiCoO_2 材料方面,用不同的方法在 LiCoO_2 表面进行 Al_2O_3 和 MgO 包覆。通过 SEM、EDS、TEM、XRD、TG/DTA 等方法对包覆后的材料的热稳定性和电化学性能进行了研究。主要结果如下:

(1) 二甲苯和环己基苯在锂离子电池电解液中均可发生聚合反应,二甲苯的聚合电位为 4.66 V(Vs. Li/Li^+ , 下同),环己基苯的聚合电位为 4.70 V。

(2) 当电池过充时,两种添加剂聚合后的产物均覆盖在电极和隔膜表面,阻塞隔膜上的微孔,使电池阻抗增大,加入环己基苯的电池阻抗值为加入二甲苯时电池阻抗值的 2 倍。同时,XRD 结果表明两种添加剂的聚合产物对 Li_xCoO_2 的体相结构没有影响。

(3) 当电解液中二甲苯或环己基苯含量为 5%时,过充性能得到改善,电池能耐 3 C、10 V 过充,且对锂离子电池的正常充放循环性能影响不大。具体表现为:添加二甲苯的电解液,电池放电容量随二甲苯含量的增大逐渐减少,含 5% 二甲苯时,1 C 充放电循环第 100 周的放电容量较空白电池减少 2.58%;添加环己基苯的电解液,当环己基苯含量不超过 3%时,对电池的正常循环性能几乎没有影响,当含量为 5%时,1 C 充放电循环第 100 周的放电容量较空白电池减少 3.95%。

(4) XRD 研究表明, Al_2O_3 以无定形态覆盖在 LiCoO_2 材料表面, MgO 以晶态覆盖在 LiCoO_2 材料表面。用两种方法包覆的 LiCoO_2 材料,其体相结构没有明显改变。表明包覆物只是覆盖在材料表面,而没有进入材料体相。包覆量为 5% 的两种材料均可提高 $\text{Li}_x\text{CoO}_2(x<1)$ 材料的热稳定性。

(5) Al_2O_3 包覆的材料有效阻止了 LiCoO_2 材料与电解液的直接接触,在 4.58 V 锂离子的脱嵌反应表现出较好的可逆性,且在充电截止电压为 4.9 V 时有较好的循环性能。

(6) 当包覆量在 5%以内时, Al_2O_3 包覆的 LiCoO_2 材料在正常和过充电电位下均表现出较好的循环性能。相比较而言, MgO 包覆的 LiCoO_2 材料在正常电位下的循环性能较未包覆的 LiCoO_2 材料有所改善但容量保持率不如 Al_2O_3 包覆的材料, 并且在过充电位下的循环性能也没有改善。这说明 LiCoO_2 材料晶体结构的破坏与电解液的参与有关, 通过 Al_2O_3 包覆能够有效抑制高电位下正极材料和电解液的直接接触, 提高材料的电化学性能及过充性能, 而 MgO 包覆在高电位的阻隔效果不明显。

(7) 包覆3% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料能耐3 C、10 V过充, 包覆5% Al_2O_3 的 LiCoO_2 材料能耐3 C、15 V过充。而相同实验条件下, 包覆5%MgO的 LiCoO_2 材料在3 C、10 V过充条件下起不到保护作用, 仅仅有短暂的延缓爆炸作用。

攻读硕士学位期间发表的文章

- [1] 朱亚薇, 董全峰, 郑明森, 金明钢, 詹亚丁, 林祖赓, 锂离子电池耐过充添加剂的研究[J], 电池, 2006, 36(3): 168-169
- [2] **Y. W. Zhu**, Q. F. Dong, Z. G. Lin, M. G. Jin, M. S. Zheng, Synthesis and Characteristic of Potassium Ferrate[C], The 5th Asian Conference on Electrochemistry, 2004, 2P-13
- [3] 朱亚薇, 金明钢, 郑明森, 董全峰, 詹亚丁, 林祖赓, 高铁酸钾的合成及其在非水体系中的性质[C], 第 13 届全国电化学会议, 2005, 2CO-40
- [4] Quan-Feng Dong, **Ya-Wei Zhu**, Ming-Sen Zheng, Ya-Ding Zhan, Zu-Geng Lin, Study on Electrochemical Performance of Fluorinated Graphite and Its Applications in Alkaline Batteries[J], Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153(3): A459-A462
- [5] 张琦, 郑明森, 朱亚薇, 董全峰, 金明钢, 詹亚丁, 林祖赓, 超级电容器电极材料纳米 α -MnO₂ 的制备及性能[J], 电池, 2005, 35(6): 437-439

致 谢

值此论文即将完成之际，谨对尊敬的导师董全峰副教授献上最真挚的感激之情！感谢董老师对我的教导和培养！

三年来，董老师不仅为我提供了良好的实验环境，而且以渊博的学识和高度的责任心在学术思想和科学研究诸方面给予了我很大帮助，使我受益匪浅。更重要的是董老师那严谨务实的治学态度、活跃的思维、正直无私的高尚品德和崇高的道德修养令我震动，为我今后的学习和生活树立了榜样。

在此我还要感谢关心和帮助过我的林祖赓教授、尤金跨副教授和詹亚丁老师，感谢他们给予我的大力支持和帮助！

在硕士学习期间，我周围的同学和朋友，特别是郑明森、金明钢、陈国明、施一宁、林鹏程、朱志文、刘善科、王翀、马军、宋杰等在实验方面给予了我很多帮助和支持，在此致以衷心的感谢！

此外，我还要感谢我的室友许金梅、郭海亮和吴玲丽，感谢她们在生活上给予我的关心和照顾！

最后，我要特别感谢我的家人，感谢他们对我学业上的理解和支持，感谢他们一直以来给予我的关怀和付出，是他们的爱让我成熟，让我在人生道路上不断前进。还要感谢我的男友刘海林在各方面给我的关心、帮助和鼓励，使我的生活充满阳光和色彩。

谨向所有关心和帮助过我的人们致以衷心的感谢！

朱亚薇

2006年6月于厦门大学

作者：[朱亚薇](#)
学位授予单位：[厦门大学](#)

相似文献(9条)

1. 期刊论文 [郭永兴](#), [殷振国](#), [陶芝勇](#), [李新海](#), [GUO Yong-xing](#), [YIN Zhen-guo](#), [TAO Zhi-yong](#), [LI Xin-hai](#) [环己苯对锰](#)

[酸锂离子电池过充性能的影响](#) -中国有色金属学报2008, 18(11)

研究在电解液中添加环己基苯(CHB)对锰酸锂锂离子电池的防过充性能的影响,考察CHB的加入对电池循环性能及容量等的影响.并采用红外光谱和扫描电镜等方法分析正极产物及正极表面形貌,以确定添加剂的防过充机理.结果表明:在电解液中添加2%的CHB可明显提高锰酸锂电池的耐过充性能,在3C/10 v极端条件下,电池不起火不爆炸,循环100周后,容量保持率为93.22%,CHB的防过充机理为阻断机理.

2. 学位论文 [刘强](#) [锂离子电池过充保护添加剂的研究](#) 2006

锂离子电池的安全性一直是备受人们关注的问题。在锂离子电池的诸多安全隐患中,过充安全性无疑是最为重要的一个。本文的目的在于通过研究锂离子电池过充保护添加剂来提高锂离子电池的过充安全性。

首先本文分析了锂离子电池在没有保护措施情况下发生过充时的行为,同时分析了电池内部可能发生了导致电池失控爆炸的反应。

本文采用对所组装的锂离子电池1C倍率过充电,锂离子电池循环性能测试,电解液电导率、自燃时间以及电池自放电测试研究添加环己基苯(CHB)的量对锂离子电池的过充保护效果以及对电池性能的影响。同时分析了含有环己基苯添加剂的锂离子电池在过充时的行为。发现环己基苯会降低电解液电导率,增加可燃性并导致电池自放电增加。笔者认为5%—7%是环己基苯作为锂离子电池添加剂的适宜比例。

本文研究了几种噻吩类衍生物(2,5-二噻吩、2-溴噻吩、3-甲基噻吩)对锂离子电池过充安全性的影响。结果表明2-溴噻吩不能明显提高锂离子电池的安全性且会对电池循环性能造成负面影响;2,5-二噻吩的聚合能消耗过充电流,因而具有一定过充保护能力,但它并不能承受1C倍率的过充;3-甲基噻吩的氧化电位低于锂离子电池的最大正常工作电压,因而不适用于锂离子电池体系。

本文还研究了过充添加剂(CHB)和阻燃添加剂(磷酸三(β-氯乙基)酯(TCEP))联合使用对锂离子电池整体安全性能的影响。通过循环伏安测试法测定含有添加剂的电解液在常温和高温(150℃)下氧化电位研究了温度对添加剂氧化电位的影响。同时实验结果还表明,CHB和TCEP的联合使用促进了锂离子电池过充安全性,提高了电解液的高温稳定性。

本文的创新在于确定了环己基苯能起到过充保护作用的临界比例以及深入研究其对各方面性能的影响;研究了CHB和TCEP联合使用对锂离子电池安全性能的影响。

3. 会议论文 [刘强](#), [唐致远](#), [陈玉红](#), [贺艳兵](#) [锂离子电池过充保护剂的研究](#) 2006

本文对比分析了环己苯以及噻吩衍生物对锂离子电池过充安全性能的影响。作者采用交流阻抗和循环伏安等电化学测试方法研究了几种添加剂的电化学行为。同时通过过充试验研究了含有添加剂的锂离子电池在过充情况下的行为。并得出结论:CHB有着合适的保护电位和一定的耐过充能力;2,5-二噻吩对电池的过充安全性影响较小;3-甲基噻吩不适于锂离子电池的过充保护。

4. 学位论文 [王洪](#) [锂离子电池正极材料钴酸锂的表面包覆改性研究与性能研究](#) 2006

锂离子电池正极材料钴酸锂的表面包覆改性与性能研究

@@ 钴酸锂系列电极材料是当前新一代锂离子电池所主要使用的正极材料。为了进一步提高其稳定性、安全性等性能,扩大其在大功率设备上的应用,本文采用多种结构分析、表面分析、热分析和电化学研究方法等实验手段,从合成方法、结构特征、电化学性能、热稳定性和过充安全性能等多方面对钴酸锂的合成和表面修饰改性进行了系统深入的研究,制备出性能良好的钴酸锂系列电极材料,并研究了金属氧化物表面修饰改性对电极材料性能影响的机理。

@@ 采用两步法合成了锂离子电池正极材料LiCo₂O₄,用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM),BET表征LiCo₂O₄粉体的相结构、形貌和大小;探讨了反应条件对产物结构的影响;实验结果表明,第一步中间体形成过程的加料时间,搅拌速度和反应温度对产物形貌和粒子大小及粒径分布有很大的影响;第二步反应时间和反应温度对产物结构和性能有很大的影响,温度对产物机械性能影响尤为显著。虽然用二步法合成的LiCo₂O₄的粒径大小、形貌、粒径分布及电化学性能等方面优于传统的高温固相和溶液反应合成法,但所得样品的安全性能,热性能和耐过充电性能及部分电化学性能仍有较大提升的空间。

@@ 因此,本文以Mg-PAA为原料,采用溶液法在LiCo₂O₄表面包覆一层MgO,护膜。用X射线衍射,扫描电镜和俄歇能谱等手段对包覆前后的LiCo₂O₄的结构和性能进行了表征。前驱物中聚合物的引入,使得包覆处理在LiCo₂O₄表面形成的氧化物层变得更均匀,这一均匀表面膜减少了LiCo₂O₄与电解液直接接触,有效地抑制了LiCo₂O₄与电解液的相互作用,所制电池自放电率下降,贮存稳定性改善。Mg离子向钴酸锂内部渗入,对钴酸锂正极粒子表面层形成掺杂,二价镁的引入,在钴酸锂内部产生一个正电荷空穴,使氧负离子容易移动,从而改善导电性。镁离子向材料内部的渗入,在包覆氧化物膜层与正极材料粒子间形成LiCo₂O₄-xMgO₂固溶体,使LiCo₂O₄正极材料结构得到稳定,从而提高材料的电化学性能和安全性能。修饰处理后的钴酸锂的I(0.3)/I(10.°)参数增大,材料有序性增加。但由单一的氧化物改性,对LiCo₂O₄的性能改善有限。如对LiCo₂O₄的耐热性能,耐过充电性能,较高倍率下的循环性能,以及在更高电压下的长期充放电等,都达不到商业市场的需求。

@@ 本文进一步用锂离子电池正极活性材料(复盐-多元金属/非金属氧化物)LiFePO₄包覆处理LiCo₂O₄。用XRD、SEM、BET对包覆钴酸锂的结构、形貌、表面变化进行了研究。表面有微棱形LiFePO₄纳米粒子包覆层在LiCo₂O₄表面形成,比表面随包覆量增加而增大。用AES和氯刻蚀的方法测定了包覆层的厚度,Fe₂+扩散进入LiCo₂O₄表层,形成了Li-Fe-CO₂O₄,Fe参与成键影响了O₂CO₂O₄的电荷分布,导致共价性的提高,费米能级降低。对包覆的方法、工艺条件,反应气氛等进行了探讨,60.℃、12h以上的热处理条件较好。利用XPS对Fe的价态和产物钴酸锂的表面化学进行了研究,只有在还原性的惰性气氛下,在LiCo₂O₄颗粒表面才能形成较纯净LiFePO₄保护层。产物表面没有杂质Li₂CO₃存在,产物经循环测试后也未发现溶剂氧化产物。运用DSC和充放电循环和过充电测试对产物进行研究,LiFePO₄包覆会改善LiCo₂O₄的循环寿命和热稳定性。LiFePO₄的包裹量在5.0.以上时,钴酸锂粒子表面全部为包覆物所覆盖,充放电电压容量和XRD测试都出现包覆剂LiFePO₄的响应。用LiFePO₄包覆LiCo₂O₄,在工程方面存在一定的执行难度,因为包覆过程需要在严格的还原性气氛中进行,否则Fe元素在一定的程度是以Fe(III)的形式存在,这样,表面生成物对钴酸锂产生十分不利的影响。

@@ 为此,本文首次进行多元金属氧化物对钴酸锂包覆修饰的实践,对商用锂离子电池正极活性物质LiCo₂O₄、SiO₂进行包覆处理。利用SEM对包覆产物进行了表征,在包覆过程中使用含有机硅化合物的前驱物,起到了重要的作用,过程中它发生水解聚合形成硅树脂,硅树脂帮助前驱物均匀地粘附到LiCo₂O₄粒子表面。AES测试表明Ti, Mg, Si渗入钴酸锂粒子表层, Si主要集中于较外层, Mg和Ti则进入粒子更内层。利用D₀方法和Minitab软件工具对多元包覆剂各组分配比和总的包覆量进行优化,得出最佳配方: MgO. TiO₂ / SiO₂ / LiCo₂O₄ 2.0-0.0. / 0.16 / 0.28 / 1.0. mol)。热处理工艺条件,如温度、时间以550. / SiO₂ 包覆LiCo₂O₄对循环性能和过充安全性能改善的机理也进行了探讨,Ti存在对过充安全性的提升具有重要作用,它可能催化电解液中的溶剂在过充时发生聚合,切断聚合的动力源。Li-Mg-Ti-CO₂O₄形成使循环性能得到稳定。本文还对商业锂离子电池应用中常遇到的热胀气问题及MgO. TiO₂ / SiO₂ 包覆抑制LiCo₂O₄ 2电池胀气的机理进行探讨,多元氧化物的包覆防止了溶剂在正极上的氧化。当电压大于4.0.时,电池的胀气主要是正极的氧化反应所贡献;而低于3.9-4.0.,胀气主要是负极的还原反应所贡献,并对产生气体的组成进行了研究。在85℃时,多元氧化物包覆钴酸锂正极的聚合物锂离子电池的胀气率降到5%以下。@@ 研究发现,用MgO. TiO₂ / SiO₂ 包覆处理的正极材料,在不同的气氛中热处理,产生不同的响应。令人震惊的是,它可能可与惰性的N₂发生反应,其反应机理需进一步深入研究。

@@ MgO. PAA包覆处理钴酸锂于均匀,易控制;LiFePO₄包覆LiCo₂O₄,产物耐热性改善突出,容量无损失,表面无杂物,溶剂在包覆物表面不发生氧化分解反应等;而MgO. TiO₂ / SiO₂ 的包覆处理对于LiCo₂O₄ 2正极材料的改善上则主要表现在循环,热胀气,过充安全性,包覆物成膜均匀,处理过程简单易控等。如果再综合考虑工业应用等方面因素,采用多元金属氧化物MgO. TiO₂ / SiO₂ 包覆处理来改善LiCo₂O₄ 2正极材料的性能是较好的一种选择。当然采用复盐LiFePO₄ (金属和非金属复合氧化物)包覆钴酸锂也具有其独特优势。

@@关键词: 钴酸锂, 表面包覆处理, 锂离子电池, 正极材料, 固溶体, 循环寿命, 电化学性能, 复合氧化物, 前驱体

5. 学位论文 [黄海江 锂离子电池安全性研究及影响因素分析](#) 2005

锂离子电池因其高能量密度及采用有机易燃电解液体系,当发生误用或滥用时,在一定条件下引发热失控,会引起不安全事故。特别对于动力电池系统的电池组,若各单体处于非均衡状态,则对某一特定单体电池,无异于处于滥用状态,该单体电池的不安全可能引起整个电池组的不安全。因此对电池体系的安全性研究已成为当前锂离子电池领域的研究热点。

首先通过对文献总结,阐述了锂离子电池安全性的实质即热的产生和散逸的竞争过程,并给出了安全-不安全的能量触发过程图。论文研究了不同单体锂离子电池在不同循环状况和不同使用条件下对滥用的容忍程度以及发生安全性问题的主要原因。

系统地研究了2000只商用铝塑膜包装LiCoO₂/MPCF锂离子电池在循环过程中耐滥用能力的变化和其起因。在实验循环范围内,循环对机械滥用的安全性影响甚小,对电、热滥用的安全性有明显的影响。对过充电、短路和热箱实验都有一个相应的循环次数,循环小于该次数,电池为安全,循环大于该次数,电池为不安全,而且随循环增加不安全性更严重。结合XRD、SEM、内阻等测试结果表明:随着循环次数增加,LiCoO₂开裂,嵌锂能力下降,负极表面SEI膜增厚,并导致内阻增加;在循环末期出现锂和锂的化合物。论文还通过计算,对短路实验中观察到的循环后期不安全电池初期温升速率低于安全电池温升速率给出了解释。

高温搁置后,电池抗热扰动能力变差。充电态电池经70~90℃搁置4h后,电池对短路实验证明是安全的,而过充电测试对于90℃搁置后电池3C12V出现热失控。电池经过高温搁置后的充放电性能衰退,并随着温度升高而加剧,这主要是由于高温搁置时负极表面SEI膜因嵌锂负极和电解液反应而变厚和致密,使得负极中的锂在后续放电时较难脱出,实验中发现内阻在80℃有突变。高温搁置后电池安全行为是和内阻变化相关的。

研究了LiCoO₂, LiMn₂O₄, 包埋的LiNiO₂和由LiMn₂O₄和包埋的LiNiO₂组成(1:1wt%)的复合材料作为正极活性材料所组成的电池的耐热安全性。结果表明:LiMn₂O₄电池具有最好的耐热安全性,最高耐热安全温度为165℃,复合材料电池也具有良好的耐热安全性(最高耐热安全温度为150℃),同时具有优良的过充安全性,在5C18V条件下仍能保持安全。复合材料与LiCoO₂具有相近的容量和循环性能。

对不同制造商的隔膜材料对比研究表明,隔膜对电池的安全性特别是在闭合和破裂温区有直接和重要影响。正极成型时优化的辊压率可以很大改善电池安全性和提高充放电性能。

提出了电池的元电池模型,计算给出了电池活性物质和集流体的电流密度及温升速率分布,表明近正极极耳部位电流密度及温升速率最大,相对定量地说明了红外热成像仪观察到的电池放电时表面热分布不均一性。

6. 会议论文 [李素丽, 艾新平, 杨汉西, 曹余良 适用于LiFePO₄正极体系的电压敏感隔膜及其应用](#) 2007

过充安全性是锂离子电池的一个重要应用问题。在电池内部建立一种电池电压控制机制、有效避免过充行为的发生,是解决锂离子电池过充安全性的理想手段。电压敏感隔膜就是基于这一思想发展起来的一种可逆过充保护新技术。本文论述了笔者采用聚二苯胺(PDPA)为电压敏感材料,发展出了一种具有3.6V电压钳制值的电压敏感隔膜,考察了其对于磷酸亚铁锂正极的过充保护行为及在实际电池体系中的应用性能。

7. 学位论文 [肖利芬 锂离子电池若干应用基础问题研究](#) 2003

锂离子电池作为新一代二次电池体系,具有高比能量及高比功率等显著特点,是移动式电子设备、电动汽车、以及国防军工等高新技术应用的理想选择。目前制约锂离子电池进入某些重要应用的最主要问题是电池的安全性及低温电性能有待进一步提高。该论文针对锂离子电池现存的一些应用基础问题进行了研究,主要结果有:1、针对天然石墨负极存在的首次充放电效率低这一应用问题,提出了采用聚合物表面修饰石墨的新方法。2、针对锂离子电池存在的过充安全性问题,提出了利用电氧化聚合反应实现电池内部短路或断路,从而实施安全保护的新思路。3、电解液的电导行为是影响锂离子电池低温电性能的一个重要因素。为发展具有高电导率的低温电解质溶液,该工作测量了二甲基碳酸酯(DMC)、乙基甲基碳酸酯(EMC)、二乙基碳酸酯(DEC)与碳酸乙烯酯(EC)组成的多元电解液体系的电导率,分析了在较宽温度范围内(+40~-40℃)组成与电导的变化关系,提出了混合溶剂的特征参数影响电导性质的机理。4、通过考察几类典型的嵌入电极材料在低温下的充放电行为,研究了电学嵌入反应的低温性质。

8. 期刊论文 [高洪森, 龚金保, 韩恩山, 高俊奎, GAO Hong-sen, GONG Jin-bao, HAN En-shan, GAO Jun-kui 隔膜对](#)

[18650型锂离子电池性能的影响 - 电池2008, 38\(3\)](#)

用4种隔膜制作了18650型锂离子电池,并测试了电池的安全性能(150℃热箱、冲击和过充实验)和电性能(倍率和循环性能)。隔膜的孔隙率大、熔融温度高,电池的150℃热箱安全性能坚持时间就短,而2C、12V过充安全性能和倍率放电性能更好。孔隙率值合适(约45%)和孔径均匀的隔膜,能提高电池的循环性能。

9. 期刊论文 [李贺, 陈志奎, 侯小贺, 于申军, LI He, CHEN Zhi-kui, HOU Xiao-he, YU Shen-jun 隔膜热处理对锂离子电池性能的影响 - 电池2010, 40\(2\)](#)

研究了隔膜热处理对锂离子电池电性能和安全性能的影响。随着热处理温度的升高,隔膜的收缩率增大。在90℃下热处理30 min,对隔膜边缘的影响较小,可满足极组对齐度的要求,同时隔膜的孔隙率下降、穿刺强度提高。隔膜热处理会使电池容量分布均匀,自放电降低。隔膜热处理可改善电池的过充安全性能,并延长内短路的失效时间,提高散热效率,提高安全性能。

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_J011182.aspx

授权使用: 上海海事大学(wf1shxy), 授权号: 2fd64c9-f4f9-4609-b5eb-9ddf01661058

下载时间: 2010年8月27日