

文章编号:1671-6833(2008)04-0058-03

## 5-硝基萘提高锂离子电池抗过充性能研究

冯祥明<sup>1,2</sup>, 郑金云<sup>1</sup>, 李荣富<sup>2</sup>, 李中军<sup>1</sup>

(1. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450001; 2. 河南环宇集团有限公司, 河南 新乡 453002)

**摘要:**采用循环伏安法研究了5-硝基萘在1M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC电解液中的电化学性质,结果表明5-硝基萘在4.4 V时发生电氧化聚合,扫描电子显微镜观察发现5-硝基萘在电极上发生了聚合.同时LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粉末微电极的结果表明在电极电位到达4.25 V之前,5-硝基萘没有对正极材料产生不利影响. LiCoO<sub>2</sub> 电池不同倍率的过充实验结果表明电池过充到约4.4 V时,5-硝基萘发生反应,产生的H<sup>+</sup>在负极上被还原为H<sub>2</sub>,增加了电池的内压,因此通过激活防爆阀提高了锂离子电池的安全性.

**关键词:**5-硝基萘;锂离子电池;电解液添加剂;过充保护

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

### 0 引言

相对传统的水溶液二次电池,锂离子电池具有比能量高,循环寿命长和污染小的显著优势,非常适合作为动力电池<sup>[1-2]</sup>.然而高比能量也就意味着高危险性,所以安全问题一直制约着锂离子电池做为动力电池的应用.水溶液二次电池在过充时发生水的分解和复合,从而在电池的内部形成“氧循环”,所以此类电池具有一定的抗过充能力<sup>[3-4]</sup>.但是对锂离子电池,使用的是非水电解液,当电池过充时电解液发生不可逆的氧化反应,产生各种易燃气体.由于正极反应活性随充电电压的升高而迅速增加,因此在过充状态下电解液很容易与高活性的过渡金属氧化物正极反应,最终导致电池发生燃烧、爆炸等危险事故<sup>[5-6]</sup>.为了确保安全,高容量的锂离子电池在外壳上均设有防爆阀,当由于过充导致电解液分解,电池内压增加到一定值时防爆阀打开.但是由于电解液的分解电位一般在5.0 V,当电解液分解时正极材料的活性已经很高,往往导致电池由于防爆阀开启过晚而发生危险.

为了使安全阀在电池过充的初期及时打开,迅速释放产生的气体,因此需要在电解液中添加适当的添加剂,在电池刚进入过充电时就发生反应,产生气体,开启防爆阀.传统的添加剂主要为联苯类物质<sup>[7]</sup>,联苯的作用电压约为4.8 V,此时电池已经进入危险期.因此研究能够在较低电压

下作用的添加剂就显得尤为重要.

实验中发现5-硝基萘的反应电位为4.4 V,非常适合作为锂离子电池的防过充添加剂,因此我们研究了5-硝基萘在过充的LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>电极上电化学行为和作为添加剂对电池安全行为的影响.

### 1 实验

采用Pt微盘电极和LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粉末微电极研究5-硝基萘在1M LiPF<sub>6</sub>/EC/DEC(重量比1:1)电解液中的循环伏安性质,以较大的金属锂片做对电极和参比电极,仪器为上海辰华CHI600C型电化学工作站.安全测试所用的实际电池为方型人造石墨-LiCoO<sub>2</sub>电池,标称容量800 mAh(河南环宇电源股份有限公司锂电事业部提供).采用HIOKI3555型毫欧表测量电池在不同充电态时的内阻.5-硝基萘电氧化聚合后的形貌变化采用Hitachi-3000N型扫描电子显微镜观察.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 5-硝基萘在铂电极上的循环伏安行为

由于LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>电池充电截止电压为4.2 V,而电解液的分解电压约为5 V,正常情况下为了避免电解液分解,并且能充分利用正极容量,所采用添加剂的氧化电位应该高于4.2 V,低于5 V.实验中将5%重量浓度的5-硝基萘添加到电解液中,以铂微盘电极为工作电极,金属锂为参比电极,在3.6~5.0 V的电位范围内做循环伏安

收稿日期:2008-07-11;修订日期:2008-08-18

作者简介:冯祥明(1976-),男,河南新乡人,郑州大学讲师,博士,现从事新型化学电源的材料与技术研究,E-Mail:

fengxm@zzu.edu.cn

扫描,速度为 10 mV/s,并与  $\text{LiCoO}_2$  的循环伏安曲线(虚线)做了对比,结果如图 1 所示。

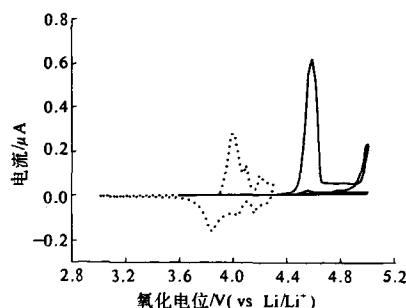


图1 铂电极在 5%5-硝基萘电解液中的循环伏安图  
Fig.1 Cyclic voltammogram of Pt in electrolyte with 5% 5-nitroacenaphthene

从图 1 可以看出,  $\text{LiCoO}_2$  的充电容量在 4.2 V 以下,而 5-硝基萘在 4.4 V 以下没有任何反应,当电极电位高于 4.4 V 时开始在电极上发生氧化,而且随着过电位的增加反应速度也迅速增加,在 4.6 V 处出现电流最大值,随后由于液相传质速度降低而导致氧化电流迅速下降。当电极回扫时没有出现还原电流,表明之前发生的电氧化反应为不可逆反应。第二周正向扫描时的峰电流与第一周相比已经很小,第三周几乎没有峰电流出现。这表明第一周扫描时的氧化产物沉积在电极表面,阻碍了随后几周的反应。采用 ITO 电极在电解液中做循环伏安扫描后在扫描电子显微镜下观察,可以看到 5-硝基萘氧化产生的聚合物的形貌如图 2 所示。

## 2.2 5-硝基萘在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极上的电化行为

作为锂离子电池添加剂不仅要求在合适的电位下起作用,而且也要求添加剂在电池正常充电情况下要有较好的稳定性,对电池性能不产生影响。因此在含 5% 5-硝基萘的电解液中先将  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末微电极在 3.8 ~ 4.3 V 电位范围内做循环伏安扫描,然后在 3.8 ~ 5.0 V 的电位范围内扫描,扫描速度 1 mV/s,结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,当扫描电位低于 4.3 V 时,在 3.8 ~ 4.3 V 之间出现了两对  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  特征的氧化还原峰,表明  $\text{Li}^+$  可以在  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中可逆地脱出和嵌入。当电位扫描范围改为 3.8 ~ 5.0 V,第一次正向扫描时,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的两个特征氧化峰仍然出现,而且电流变化与之前扫描时的电流变化几乎重合。当电位增加到 4.4 V 时,又开始出现新的氧化电流峰。回扫时与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  相对应的还原电流峰不明显。第二次正向扫描时  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的氧化电流也显著减小。这些现象表明,

在 4.3 V 以下时,电解液中的 5-硝基萘并不影响  $\text{Li}^+$  在  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中的可逆脱嵌,但是当电极电位高于 4.4 V 时 5-硝基萘可以在  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料表面发生反应,导致  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  失去活性。由于此实验中电极的扫描速度较小,5-硝基萘在电解液中有足够的时间扩散到电解表面,因此 4.4 V 处开始出现的氧化电流峰变化较缓慢。

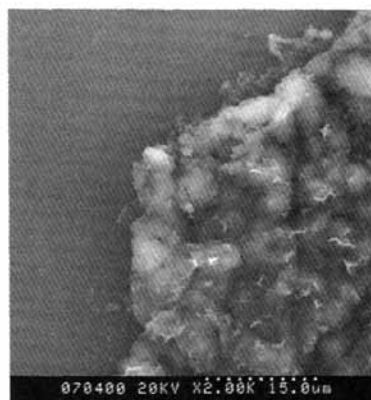


图2 5-硝基萘在 ITO 电极上聚合后的形貌  
Fig.2 Morphology of poly-5-nitroacenaphthene after electro-polymerization on ITO

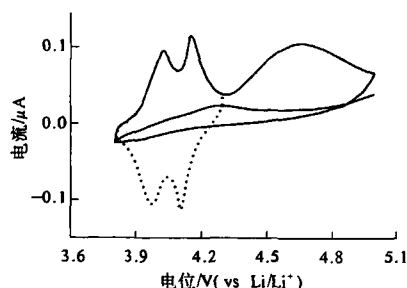


图3  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的粉末微电极在含 5% 5-硝基萘的电解液中的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammogram of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder microelectrode in electrolyte with 5% 5-nitroacenaphthene

## 2.3 5-硝基萘对实际电池过充的影响

为了了解 5-硝基萘对人造石墨- $\text{LiCoO}_2$  实际电池过充的影响,在电池电解液中添加 5% 的 5-硝基萘,然后分别以 1 C、1.5 C 和 2 C 过充电,同时记录电池电压和内阻的变化,结果如图 4 所示。

从图中可以看出,当电池以不同倍率过充电时,均在约 4.4 ~ 4.5 V 时出现了一个电压平台,最后电池电压达到 5 V 时不再升高。在此过程中,4.4 ~ 4.5 V 处的电压平台对应于 5-硝基萘的电化学氧化,此时一方面氧化生成的聚合物在正极表面沉积,抑制了  $\text{LiCoO}_2$  的活性,另一方面 5-硝

基萘电氧化过充中产生的  $H^+$  在电池负极被还原成  $H_2$ , 增加了电池的内部压力, 并不断积累, 最后电池的防爆阀被强制开启, 尽管接近 5 V 时发生了电解液的连续氧化分解, 并与正极材料发生分解, 产生大量气体, 但是由于此时防爆阀已经打开, 所以产生的气体能迅速释放, 从而提高了电池的安全性能. 与此相比, 没有添加 5-硝基萘的电池在电压接近 5 V 时发生了剧烈的反应, 电池内部物质喷出, 作为正极集流体的铝箔融化, 电池外壳严重变形.

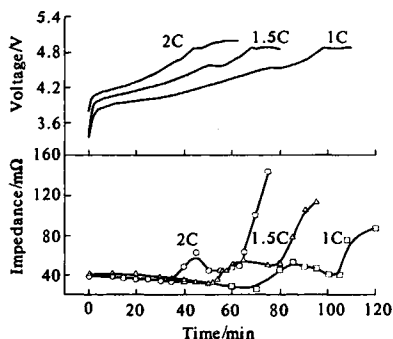


图4 800 mAh 锂离子电池过充电压内阻曲线

Fig.4 Curves of voltage and internal impedance of 800mAh Li-ion battery

### 3 结论

5-硝基萘在锂离子电池电解液中约在 4.4 V 发生电氧化聚合反应, 聚合过程中生成的  $H^+$  在电池负极上发生还原生成  $H_2$ , 在电解液发生氧化产

气之前增加电池的内压, 开启电池的防爆阀, 从而避免电池发生危险.

### 参考文献:

- [1] JANSEN A N, KAHAIAN A J, KEPLER K D, et al. Development of a high-power lithium-ion battery[J]. J. Power Sources, 1999, 81-82(1-2): 902-905.
- [2] TAKEI K, ISHIHARA K, KUMAI K, et al. Performance of large-scale secondary lithium batteries for electric vehicles and home-use load-leveling systems[J]. J. Power Sources, 2003, 119-121: 887-892.
- [3] PAVLOV D, RUEVSKI S, NAIDENOV V, et al. Influence of temperature, current and number of cycles on the efficiency of the closed oxygen cycle in VRLA batteries[J]. J. Power Sources, 2000, 85(1): 164-171.
- [4] CHEN W. Effects of surface treatments of  $MnNi_4O_{10}Co_{0.6}Al_{0.4}$  hydrogen storage alloy on the activation, charge/discharge cycle and degradation of Ni/MH batteries[J]. J. Power Sources, 2001, 92(1-2): 102-107.
- [5] TOBISHIMA S, YAMAKI J. A consideration of lithium cell safety[J]. J. Power Sources, 1999, 81-82(1-2): 882-886.
- [6] SPOTNITZ R, FRANKLIN J. Abuse behavior of high-power lithium-ion cells[J]. J. Power Sources, 2003, 113(1): 81-100.
- [7] MAO H, SACKEN U. Aromatic monomer gassing agents for protecting non-aqueous lithium batteries against overcharge[P]. U. S. Patent, 5,776,627.

## Study of 5-Nitroacenaphthene for Improving Li-ion Battery's Tolerance to Overcharge

FENG Xiang-ming<sup>1,2</sup>, ZHENG Jin-yun<sup>1</sup>, LI Rong-fu<sup>2</sup>, LI Zhong-jun<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Huanyu Group Co. Ltd., Xinxiang 453002, China)

**Abstract:** To improve the tolerance of Li-ion batteries to overcharge, the cyclic voltammogram was employed to investigate the electrochemical behavior of 5-nitroacenaphthene in 1M  $LiPF_6/EC$ -DMC. The result demonstrated 5-nitroacenaphthene was found to be electro-oxidized at around 4.4 V (vs  $Li/Li^+$ ) on Pt plate electrode, only to form polymer by scanning electron microscope. And 5-nitroacenaphthene had no the obviously detrimental effect on the positive electrode material until 4.25 V by the  $LiMn_2O_4$  powder microelectrode. But when the  $LiCoO_2$  battery was overcharged to around 4.5 V at the different rates, 5-nitroacenaphthene was found to be electro-oxidized, and produced  $H^+$  during polymerizing.  $H^+$  was reduced to  $H_2$  on the negative electrode, and raise the internal pressure of batteries just to improve the safety of Li-ion battery by actuating explosion-proof valve.

**Key words:** 5-nitroacenaphthene; Li-ion batteries; electrolyte additive; overcharge protection