

# 一种可为锂二次电池提供过热保护的 正温度敏感系数电极

夏兰, 朱利敏, 张海燕, 艾新平\*

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

\* 联系人, E-mail: xpai@whu.edu.cn

2011-11-01 收稿, 2011-12-08 接受

国家重点基础研究发展计划(2009CB220100)、国家高技术研究发展计划(2011AA11A256, 2011AA11A254)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

**摘要** 通过将导电碳黑(carbon black, CB) Super P 均匀地分散到聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA)的聚合物基质中, 发展出了一种具有正温度敏感系数(positive temperature coefficient, PTC)特征的CB-PMMA复合材料, 并采用该复合材料为铝箔基体的表面涂层, 制备出具有三明治结构的 Al/PTC/LiCoO<sub>2</sub> 阴极. 通过循环伏安扫描、倍率充放电和交流阻抗等方法考察了 PTC 复合电极在常温和高温下的电化学性能. 实验结果表明, PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极在常温下具有高的充放电比容量、良好的倍率性能和循环稳定性, PTC 涂层对 LiCoO<sub>2</sub> 电极的正常充放电没有产生明显的不利影响. 但在 80~120℃ 的高温下, PTC 涂层因电阻急剧增大约 2 个数量级, 限制了电极活性层与集流体之间的电流传输, 导致电极容量的急剧下降, 表现出良好的自激发热阻断效果, 从而可以防止电池因热失控而引发的安全性问题.

## 关键词

锂离子电池  
正温度系数  
安全性  
聚甲基丙烯酸甲酯  
热失控

来自环境污染和石油资源匮乏的双重压力极大地推动了电动汽车的发展. 锂离子电池因比能量高、循环性能好等显著优势, 成为车用动力电池研发的重点<sup>[1-4]</sup>. 然而, 不断发生的安全性事故严重地阻碍了大容量和高功率锂离子电池的商业化应用<sup>[5-7]</sup>. 锂离子电池采用高氧化性的正极、强还原性的负极以及易燃性的有机电解液, 除了正常的充电-放电反应外, 还存在众多潜在的放热副反应, 如电极材料表面 SEI 膜的热分解, 以及由此而导致的电解液在裸露电极表面的大量分解放热<sup>[8]</sup>, 充电态正极的热分解放热, 以及进一步引发的电解液分解等<sup>[9]</sup>. 在正常使用条件下, 上述副反应不会发生. 但当内外部短路、过充电等滥用条件导致电池的温度过高时, 上述反应有可能被引发, 并在短时间内放出大量的热及可燃性有机小分子气体<sup>[10-12]</sup>. 热量在电池体内的大量积累导

致电池内部温度的急剧升高, 并进一步加速副反应的发生, 从而使电池进入危险的热失控状态, 并可能引发电池燃烧、爆炸等安全性事故<sup>[13]</sup>.

目前, 提高锂离子电池安全性的主要措施包括: (1) 采用阻燃或不燃性电解液. 虽然阻燃型添加剂的加入, 有效降低了电解液的可燃性, 但是对电池的循环和倍率性能产生了非常严重的不利影响<sup>[14,15]</sup>. (2) 采用无机氧化物陶瓷修饰的耐热涂层隔膜(或电极). 虽然耐热涂层可以有效防止因温度升高致使隔膜收缩而引起的内部短路, 但是对由于过热引起的其他副反应和外部短路、过充等引起的热失控却无能为力. (3) 采用氧化还原电对穿梭剂<sup>[16,17]</sup>、氧化聚合单体添加剂<sup>[18]</sup>, 以及电压敏感隔膜<sup>[19]</sup>等防止电池过充. 但这些技术措施仅对过充响应, 并不能成为电池的热保护技术. 商品化锂离子电池的隔膜通常是聚烯

烃类的聚合物, 如聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三层结构, 此种隔膜具有热封闭功能. 当温度上升至PE的熔点时, PE层的微孔由于熔化发生坍塌, 使隔膜失去离子导电性而成为绝缘层, 防止离子的传输, 切断电流, 从而防止热失控的发生<sup>[20]</sup>. 然而, 如果不能及时散热, 温度的进一步上升会导致隔膜的熔化, 引起内部短路, 导致危险发生. 因此, 这种功能的隔膜并不能真正地确保电池的安全.

基于复合型导电聚合物材料较强的 PTC 效应<sup>[21-23]</sup>, 在几年前的工作中, 我们报道了一种采用环氧树脂-碳黑复合物为 PTC 材料, 通过在集流体和活性涂层之间置入 PTC 薄层制备出 PTC 电极<sup>[24]</sup>. 研究表明, 在 100~130℃ 的温度范围内, 电极电阻急剧上升, 电极反应被有效抑制, PTC 电极表现出对电池有效的热保护功能. 然而, 由于 PTC 层的制备涉及到环氧树脂长时间的固化, 在工业化制备和实际应用方面存在不小的困难.

为简化 PTC 电极的制备过程, 开发适合于实际体系应用的温度敏感电极, 本工作中, 我们通过将导电碳黑(CB)-Super P 均匀地分散到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的聚合物基质中, 发展出了一种具有正温度敏感系数(PTC)特征的 CB-PMMA 复合材料, 并采用该复合材料为铝箔基体的表面涂层, 制备出具有三明治结构的 Al/PTC/LiCoO<sub>2</sub> 阴极, 并考察了 PTC 复合电极在常温和高温下的电化学性能.

## 1 材料和方法

(i) PTC 电极的制备. 实验所用 PTC 材料为超导碳黑(Super P)与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)按质量比 1:9 的混合物. PTC 电极的制备过程为: 按一定质量比将 Super-P 加入到 PMMA ( $M_w=996000$  g/mol) 的氯仿溶液中, 行星球磨 6 h 得到均匀分散的 PTC 浆料. 将此 PTC 浆料通过拉浆机涂布到集流体 Al 箔上, 70℃ 烘箱中干燥 24 h, 使氯仿完全挥发. 然后, 将 PVDF、乙炔黑和正极活性物质 LiCoO<sub>2</sub> 以 7:3:90 的质量比混合调浆后, 涂于 PTC 层上, 构成 PTC 电极, 调浆所用溶剂为 *N*-甲基吡咯烷酮.

(ii) 性能表征. PTC 材料在不同温度下的电导率由万能表测电阻后换算获得. 具体过程为: 将涂覆制备的 PTC 膜夹在两铝箔之间, 用模具夹住后置于鼓风干燥箱中. 温度变化区间为 20~130℃. 在每一测试温度下, 保温 1 h 后再进行电阻测量. 电化学性

能测试采用所制备的温度敏感电极装配 2016 扣式电池, 对电极为金属锂片. 电池的装配在充满氩气的手套箱中进行. 恒电流充放电实验由计算机程序控制, 所用仪器为武汉蓝电 CT2001A 电池测试系统. 充放电电压范围为 4.3~3.0 V. 使用 CHI660A 型(上海辰华仪器公司)电化学工作站测量电池的循环伏安和交流阻抗行为.

## 2 结果与讨论

复合型导电聚合物 PTC 材料是将导电微粒分散填充在聚合物骨架之中构成的一种新型功能高分子材料. 通常, 这类材料由于聚合物骨架与导电颗粒的热膨胀系数不同, 在温度升高时, 原有的导电网络被破坏, 引起材料的电阻急剧升高, 从而显示 PTC 效应<sup>[25,26]</sup>. 本文中, 我们通过将导电碳黑(CB)-Super P 均匀地分散到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的聚合物基质中, 发展出了一种具有正温度敏感系数(PTC)特征的 CB-PMMA 复合材料. 由于室温下 PMMA 溶于氯仿而不溶于 *N*-甲基吡咯烷酮, 所以可以制备出均匀分散的 PTC 浆料, 方法简单可行.

图 1 给出了 CB-PMMA 复合材料电导率随温度的变化曲线. 从图中可以看出, 在 40~80℃ 的区间内, CB-PMMA 复合材料电导率的减小缓慢; 当温度超过 80℃ 时, 电导率迅速减小约 2 个数量级, 显示出良好的 PTC 效应. 一般认为, 锂离子电池的工作温度不能高于 100℃. 因此, 我们选择的 CB-PMMA 复合材料可以为锂离子电池提供热阻断保护, 提高电池的安全性.

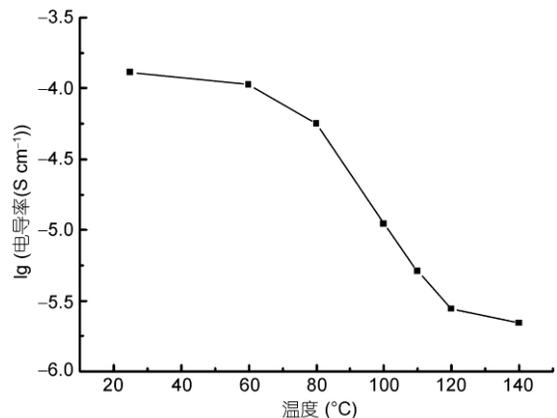


图 1 CB-PMMA 复合材料的电导率随温度变化曲线  
CB, 10 wt%; PMMA, 90 wt%

为了弄清楚在正常条件下 PTC 层对电池是否有影响,我们考察了 PTC 电极在正常条件下的循环伏安曲线和倍率性能曲线(见图 2).从图 2(a)可以看出,PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极出现一对可逆的氧化还原峰.其中,氧化峰出现在 4.10 V,相对应的还原峰出现在 3.80 V,和空白 LiCoO<sub>2</sub> 电极相一致,表明 PTC 层没有对电池产生负面影响.同时,图 2(b)给出了 PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极在常温下的循环倍率性能.从图 2(b)中可以看出,PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极在 0.25 C 的放电容量为 140 mAh/g;随着倍率从 0.5 增加到 1 C,PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极的放电容量仍分别为 135 和 123 mAh/g;甚至在 2 C 的倍率下容量保持在~100 mAh/g,显示了理想的倍率性能.这些数据表明,在常温下,PTC 层没有明显的欧姆极化.并且,循环 50 周后,以 0.25 C 的倍率充放电,容量保持率几乎为 100%,显示出良好的循环稳定性.

为了证明 PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极的实际热阻断效果,

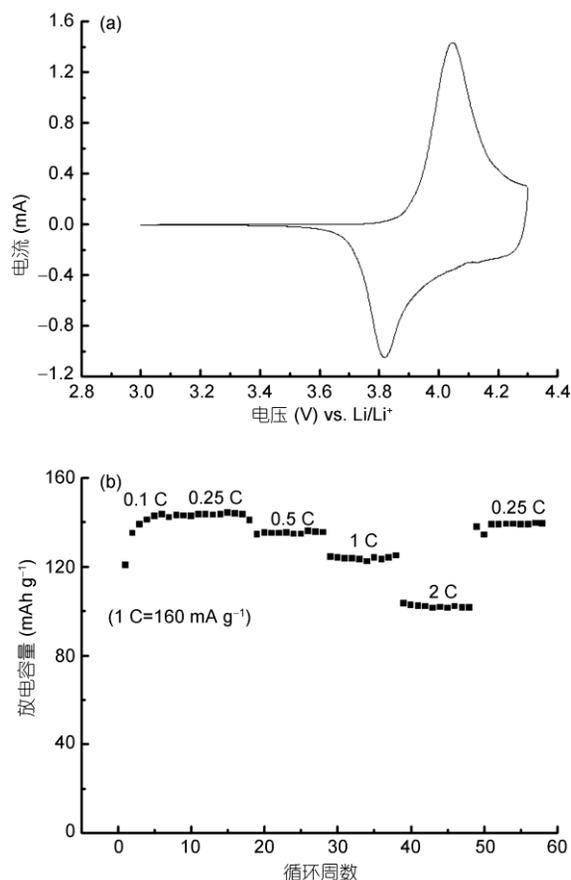


图 2 常温下 PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极的电化学性能

(a) 循环伏安曲线,扫速为 0.1 mV/s; (b) 不同倍率下的循环稳定性性能曲线,电流密度分别为 20 (0.1 C), 40 (0.25 C), 80 (0.5 C), 160 (1 C) 和 320 (2 C) mA/g

图 3 给出了 PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极为正极的模拟电池在不同的温度下的充放电曲线.图 3 中可以看出,在 30℃ 时 PTC-LiCoO<sub>2</sub> 具有与空白电池基本一致的充放电平台和可逆充放电容量,放电容量为 130 mAh/g,表明 PTC 涂层并没有影响电极材料的正常充放电行为.随着温度的上升,电池充电平台不断升高,放电平台不断降低,可逆充放电容量减小.表明温度升高导致 PTC 涂层的电阻增大,电极出现了较为明显的欧姆极化,从而影响到电池的正常充放电.当温度升高至 90℃ 时,充电电压升高 ca.100 mV,放电电压降低 ca.200 mV,电池放电容量下降为 80 mAh/g;继续上升至 110℃ 时,电池首周充电容量下降到 55.8 mAh/g,而放电容量仅为 8.4 mAh/g,随后,电池失去了正常的充放电性能.上述结果表明,所制备的 PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极随着温度的升高,PTC 涂层因电阻急剧增大约 2 个数量级,限制了电极活性层与集流体之间的电流传输,导致电极容量的急剧下降,表现出良好的自发热热阻断效果,从而可以防止电池因热失控而引发的安全性问题.

图 4 给出了 PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极制备成的电池在不同温度下的电化学阻抗图谱(EIS).从图中可以看出,在 30℃ 时 PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电池的阻抗图谱(EIS)包括高频区域与电荷传递相关的半圆和低频区域与锂离子在活性材料中固态扩散相关的斜线两部分.当温度升高至 90℃ 时,高频区半圆的直径是 30℃ 时的 15 倍左右;随着温度升高到 110℃,阻抗谱近似为一条直线.由此表明,随着温度的升高,电池出现极大的欧姆极化,随即可切断电流,提高了电池的热稳定性.

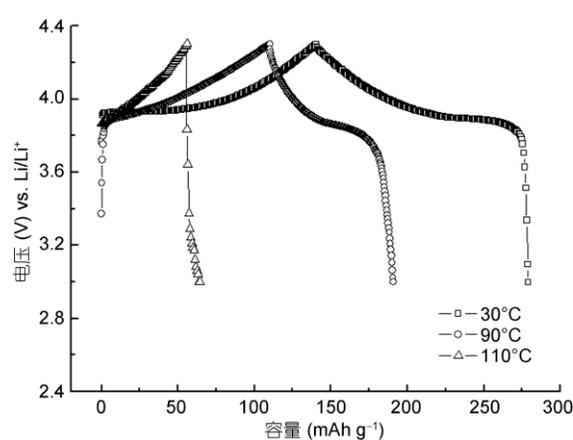


图 3 PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极在不同温度下的充放电曲线  
电流密度为 40 mA/g

### 3 结论

通过将导电碳黑(CB)Super P 均匀地分散到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的聚合物基质中, 发展出了一种具有正温度敏感系数(PTC)特征的CB-PMMA 复合材料, 并采用该复合材料为铝箔基体的表面涂层, 制备出具有三明治结构的Al/PTC/LiCoO<sub>2</sub> 阴极. 实验结果表明, PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极在常温下具有高的充放电比容量、良好的倍率性能和循环稳定性, 表明PTC涂层对LiCoO<sub>2</sub>电极的正常充放电没有产生明显的不利影响. 但在80~120℃的高温下, PTC 涂层因电阻急剧增大两个数量级, 限制了电极活性层与集流体之间的电流传输, 导致电极容量的急剧下降, 表现出良好的自激发热阻断效果, 从而可以防止电池因热失控而引

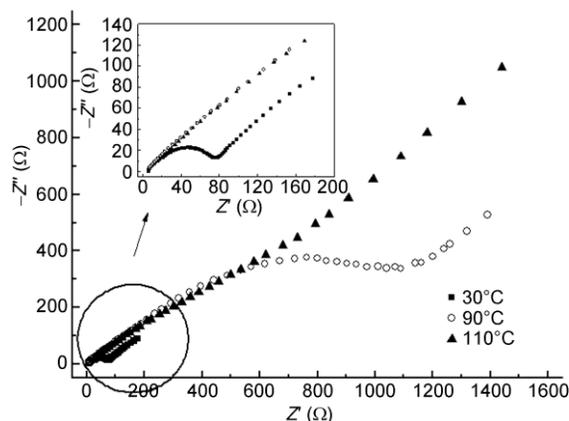


图4 PTC-LiCoO<sub>2</sub> 电极在不同温度下的交流阻抗图谱

发的安全性问题. 因此, 本研究为构建可行、安全的锂离子电池动力与储能电源体系提供了思路.

### 参考文献

- 1 Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, 451: 652–657
- 2 Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3243–3262
- 3 熊小芹, 蒋妍, 夏圣安, 等. 高度有序 LiNi<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 正极材料的制备与改性. *科学通报*, 2010, 55: 2520–2525
- 4 Gao X P, Yang H X. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 174–189
- 5 Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem Mater*, 2009, 22: 587–603
- 6 Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414: 359–367
- 7 Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J Power Sources*, 2010, 195: 2419–2430
- 8 Bandhauer T M, Garimella S, Fuller T F. A critical review of thermal issues in lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: R1–R25
- 9 Pérès J P, Pertion F, Audry C, et al. A new method to study Li-ion cell safety: Laser beam initiated reactions on both charged negative and positive electrodes. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 702–710
- 10 Zhang Z, Fouchard D, Rea J R. Differential scanning calorimetry material studies: Implications for the safety of lithium-ion cells. *J Power Sources*, 1998, 70: 16–20
- 11 Yamaki J I, Baba Y, Katayama N, et al. Thermal stability of electrolytes with Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> cathode or lithiated carbon anode. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 789–793
- 12 Baba Y, Okada S, Yamaki J I. Thermal stability of Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> cathode for lithium ion battery. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 311–316
- 13 Tobishima S I, Takei K, Sakurai Y, et al. Lithium ion cell safety. *J Power Sources*, 2000, 90: 188–195
- 14 Leising R A, Palazzo M J, Takeuchi E S, et al. A study of the overcharge reaction of lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 681–683
- 15 Balakrishnan P G, Ramesh R, Prem K T. Safety mechanisms in lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2006, 155: 401–414
- 16 Zhang Z, Zhang L, Schlueter J A, et al. Understanding the redox shuttle stability of 3,5-di-tert-butyl-1,2-dimethoxybenzene for overcharge protection of lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 4957–4962
- 17 Chen Z, Qin Y, Amine K. Redox shuttles for safer lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 5605–5613
- 18 Feng J K, Cao Y L, Ai X P, et al. Tri-(4-methoxyphenyl) phosphate: A new electrolyte additive with both fire-retardancy and overcharge protection for Li-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 8265–8268
- 19 Li S L, Xia L, Zhang H Y, et al. A poly(3-decyl thiophene)-modified separator with self-actuating overcharge protection mechanism for LiFePO<sub>4</sub>-based lithium ion battery. *J Power Sources*, 2011, 196: 7021–7024

- 20 Jeong H S, Lee S Y. Closely packed SiO<sub>2</sub> nanoparticles/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) layers-coated polyethylene separators for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 6716–6722
- 21 Shen L, Lou Z D, Qian Y J. Effects of thermal volume expansion on positive temperature coefficient effect for carbon black filled polymer composites. *J Polym Sci Part A: Polym Phys*, 2007, 45: 3078–3083
- 22 Zheng W, Wong S C. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. *Compos Sci Technol*, 2003, 63: 225–235
- 23 Dang Z M, Li W K, Xu H P. Origin of remarkable positive temperature coefficient effect in the modified carbon black and carbon fiber cofilled polymer composites. *J Appl Phys*, 2009, 106: 024913
- 24 Feng X M, Ai X P, Yang H X. A positive-temperature-coefficient electrode with thermal cut-off mechanism for use in rechargeable lithium batteries. *Electrochem Commun*, 2004, 6: 1021–1024
- 25 Li Q, Siddaramaiah, Kim N H, et al. Positive temperature coefficient characteristic and structure of graphite nanofibers reinforced high density polyethylene/carbon black nanocomposites. *Compos Part B: Eng*, 2009, 40: 218–224
- 26 Jiang S L, Yu Y, Xie J J, et al. Positive temperature coefficient properties of multiwall carbon nanotubes/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 2010, 116: 838–842