

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201605201

www.whxb.pku.edu.cn

过充保护添加剂氰基功能化2,5-二叔丁基对苯二酚的合成及其在锂离子电池中的应用

汪靖伦 闫晓丹 雍天乔 张灵芝*

(中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640)

摘要: 设计合成了单氰基功能化的2,5-二叔丁基-1-(β -氰基乙氧基)-4-甲氧基苯(RS-MCN)和双氰基功能化的2,5-二叔丁基-1,4-(β -氰基乙氧基)苯(RS-DCN), 并用作氧化还原过充添加剂开展了其在锂离子电池中的应用研究。通过丙烯腈和2,5-二叔丁基对苯二酚的迈克尔加成反应可高效合成RS-MCN和RS-DCN, 氰乙基取代后的过充保护添加剂分子的可逆氧化还原电位分别为4.02、4.08 V (vs Li/Li⁺); 并且单氰基取代的RS-MCN在商业碳酸酯电解液 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+DEC+EMC (1:1:1, 体积比)中的溶解度可高达0.3 mol·L⁻¹。RS-MCN和RS-DCN对LiFePO₄/Li电池的过充保护性能和电极相容性也进行了深入的研究, 实验结果表明: RS-MCN具有更好的过充保护性能和电极相容性, 其5 V截止电压过充保护时间可超过1200 h, 100%过充保护大于90周循环; 0.3 mol·L⁻¹ RS-MCN的添加能使100%过充的LiFePO₄/Li电池在2.5C倍率条件下正常循环, 其放电比容量达153.5 mAh·g⁻¹。此外, RS-MCN的添加对LiFePO₄/Li电池在2.5–3.8 V条件下的循环性能有明显改善, 添加有RS-MCN的电池在60周的循环后容量保持率高达94.4%, 而商业电解液的电池在60周循环后的容量保持率降至84.3%。因此, 氰基功能化RS-MCN是一类具有潜在应用前景的过充保护添加剂。

关键词: 锂离子电池; 电解液; 过充保护添加剂; 氰基; 2,5-二叔丁基对苯二酚

中图分类号: O646

Nitrile-Modified 2,5-Di-*tert*-butyl-hydroquinones as Redox Shuttle Overcharge Additives for Lithium-Ion Batteries

WANG Jing-Lun YAN Xiao-Dan YONG Tian-Qiao ZHANG Ling-Zhi*

(Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China)

Abstract: Nitrile-modified 2,5-di-*tert*-butyl-hydroquinones were synthesized and investigated as redox shuttle overcharge additives for LiFePO₄/Li cells. The cyanoethylation reaction was utilized to synthesize the target molecules 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-di(β -cyanoethoxy)benzene (RS-DCN) and 2,5-di-*tert*-butyl-1-(β -cyanoethoxy)-4-methoxybenzene (RS-MCN) in high efficiency from 2,5-di-*tert*-butyl-hydroquinone and acrylonitrile. The solubility, cyclic voltammetric measurements, 5 V overcharge test, 100% overcharge test, high rate performance under 100% overcharge conditions, and cycle performance under normal conditions were studied in detail for the electrolyte with the addition of RS-DCN or RS-MCN. The RS-MCN compounds with the asymmetric structure

Received: April 12, 2016; Revised: May 20, 2016; Published online: May 20, 2016.

*Corresponding author. Email: lzzhang@ms.giec.ac.cn; Tel: +86-20-37246025.

The project was supported by the Program of Guangdong Provincial Project for Science & Technology, China (2014A050503050/2015B010135008), Guangzhou Municipal Project for Science & Technology, China (2014Y2-00012/201509010018), Dongguan Municipal Project for Science & Technology, China (2013509104210), and K. C. Wang Education Foundation, China.

广东省科技计划(2014A050503050/2015B010135008), 广州市科技计划(2014Y2-00012/201509010018), 东莞市科技计划(2013509104210)和王宽成教育基金会资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

delivered better solubility (with max. $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$, 1 : 1 : 1, in vol.), higher overcharge protection life (over 1200 h for the 5 V overcharge test), and excellent rate performance under 100% overcharge conditions (specific discharge capacity reached $153.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 2.5C). The addition of RS-MCN also improved the cycling performance of the $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ cell under the charge-discharge voltage range of 2.5–3.8 V.

Key Words: Lithium-ion battery; Electrolyte; Overcharge protection additive; Nitrile; 2,5-Di-*tert*-butyl-hydroquinone

1 引言

锂离子电池具有开路电压高、比容量大、循环寿命长、安全性能好、自放电小、应用范围宽、无记忆效应、无污染等优点,已广泛应用于消费类电子产品中。近年来,锂离子电池已经成为新能源汽车和大规模储能领域的研究热点,并展现出了强劲的发展势头和广阔的市场前景¹。但是,潜在的安全性问题是阻碍这项储能技术大规模应用的主要障碍之一²,其中,过充是锂离子电池模组使用过程中最易发生的安全性问题³。顾名思义,过充是对单体电池储能容量已满的情况下继续充电,从而导致电解液分解、固态电解质界面膜(SEI)的分解或正极材料的分解和坍塌,进而引起严重的安全事故,如热失控、着火或甚至爆炸⁴。

商业电池模组普遍使用外部保护装置来避免过充,但该方法不但增加电池的制造成本,而且也降低电池的能量密度。另一种通过电池内部保护机制来防止过充的方法是在电解液中添加过充保护剂⁵⁻⁷,该方法经济适用,操作简单,能有效地增强保护性。过充保护添加剂要求在稍高于电池充电截止电压的条件下反应,按照其反应的机理可分为电聚合类和氧化还原类。电聚合类过充保护剂在特定电压条件下发生聚合生成不溶性的、离子/电子电导率极低的高分子将电极表面覆盖,从而增大电池内阻来保护电池^{8,9}。氧化还原类过充保护剂在特定电压条件下发生可逆的氧化和还原反应,在正极上发生氧化反应、氧化产物扩散到负极被还原,形成氧化-扩散-还原-扩散的循环,从而在电池内部形成的回路而释放过充电流^{10,11}。相比前者,添加氧化还原过充保护剂的电池在过充的条件下还能发挥作用,因此具有更大的发展潜力。

理想的氧化还原过充保护剂需要满足以下条件:(1)具有特定电位的氧化还原可逆性,这是过充保护功能的首要条件³;(2)基态和氧化态的化学

和电化学稳定性,这决定过充保护剂的使用寿命^{12,13};(3)与电池其它材料的兼容性,如在电解液中的溶解性以及电池工作电压范围内的惰性^{12,14}。目前开发的氧化还原类过充保护剂包括二茂铁类¹⁵、四甲基哌啶氮氧化物¹⁶、吩噻嗪^{17,18}、和二甲氧基苯类化合物^{19,20},其中由于二甲氧基苯类化合物具有较高的氧化还原电位和结构可修饰性强而研究得最为深入。Dahn小组²¹在2005年报道的2,5-二叔丁基-1,4-二甲氧基苯(DDB)氧化还原电位为3.9 V (vs Li/Li^+),在 LiFePO_4 电池中具有300次100%过充保护的能力。根据休克尔规则,DDB分子是具有对称性的和一定空间位阻的共轭结构,因此可以稳定过充氧化过程中产生的自由基正离子(即有稳定的氧化态)²²。但DDB过充保护剂存在两个方面的问题:(1)在电解液中的溶解度不高, $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/(\text{碳酸乙烯酯}(\text{EC}) : \text{碳酸甲乙酯}(\text{EMC}), w/w = 3 : 7)$ 的电解液中溶解度只有 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ²³,低的溶解度导致不能释放足够的过充电流;(2)只适用于4 V以下体系的锂离子电池。研究报道采用配制低锂盐浓度的电解液^{19,21}、引入溶解性好的基团²⁴、或设计不对称结构的类DDB分子²²来改善过充保护剂的溶解性,在分子中引入拉电子的卤素²⁵、硝基²⁶、或磷酸酯基²⁷以提高其氧化还原电位。

本文设计合成单氰基功能化的2,5-二叔丁基-1-(β -氰基乙氧基)-4-甲氧基苯(RS-MCN)和双氰基功能化的2,5-二叔丁基-1,4-(β -氰基乙氧基)苯(RS-DCN)基于以下考虑:(1)利用氰类化合物与传统碳酸酯电解液良好的互溶性;(2)利用氰基的强吸电子作用拟提高过充保护添加剂分子的氧化还原电位²⁸;(3)氰类化合物具有提高电解液热稳定性和电化学稳定性的特征;(4)氰类化合物可以与正极材料表面金属原子形成强配位作用稳定正极材料和电解液界面²⁹;(5)氰基的高偶极矩可能会通过 Li^+ 和氰基之间强烈的配位作用帮助溶解锂盐。通

过迈克尔加成反应高效合成单氰基和双氰基取代的过充保护剂, 将其应用到 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池体系中, 探索氰基的取代和取代数与电池过充性能之间的关系, 以及分子与电极材料的相容性, 为以后设计新结构的氧化还原过充保护剂分子提供一定的指导。

2 实验部分

2.1 实验材料和实验仪器

2,5-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、异丁醇、碳酸钾、二氯甲烷、乙酸乙酯、三乙胺和 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)均为分析纯、购自于阿拉丁试剂公司。1 mol·L⁻¹ LiPF_6/EC + 碳酸二乙酯(DEC) + EMC (1 : 1 : 1, 体积比)电解液和丙烯腈(分析纯)由广州天赐材料公司提供, LiFePO_4 正极材料粉是由杉杉高材公司提供, Celgard 2400 (Celgard, 美国)微孔聚丙烯薄膜用作隔膜材料。氧化还原过充保护添加剂的化学结构通过核磁共振氢谱和碳谱(¹H NMR 和 ¹³C NMR)在 Bruker VANCE III 400 液体核磁共振波谱仪上测得。水分含量使用 Karl-Fisher 库仑水分滴定测试仪测得(831 KF, 瑞士万通公司)。循环伏安扫描(CV)实验使用 BAS-ZAHNER IM6 电化学工作站(德国), 实验过程中使用 Mikrouna 公司手套箱($\varphi(\text{H}_2\text{O}) < 0.1 \times 10^{-6}$ 和 $\varphi(\text{O}_2) < 0.1 \times 10^{-6}$), 循环性能测试在多通道电池测试系统(NEWARE BTS-610, Neware)上进行。

2.2 过充保护添加剂的合成及表征

RS-DCN 依据文献报道类似合成步骤制得³⁰, 合成路线如图 1 所示。详细的合成过程如下: 在一个火焰干燥的三口瓶中加入 2,5-二叔丁基氢醌(0.1 mol, 22.23 g)、丙烯腈(1 mol, 53.06 g)、0.01 mol 碳

酸钾(5%水溶液)和 0.02 mol 异丁醇(1.48 g), 在混合物加热回流反应 8 h 后, 加入同化学计量的另一份碳酸钾溶液, 然后继续反应 36 h。待反应体系冷却至室温, 使用 0.016 mol 磷酸(85%)中和反应体系。通过旋转蒸发除去过量的丙烯腈, 得到的粗产物用二氯甲烷(75 mL)稀释后, 使用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液洗涤数次。有机层浓缩后, 使用乙酸乙酯反复重结晶获得产物, 白色晶体, 产率 70%。RS-MCN 的合成采用 2,5-二叔丁基-4-甲氧基苯酚作为反应底物, 与 RS-DCN 的步骤类似。所得产物为白色晶体, 产率 75%。所合成化合物的核磁表征数据如下, RS-DCN: ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ , 6.81 (s, 2H, Ar-H), 4.25 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.90 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 1.41 (s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3): 150.6, 136.7, 117.4, 112.0, 63.3, 34.7, 29.9, 18.9; RS-MCN: ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ , 6.85 (s, 1H, Ar-H), 6.76 (s, 1H, Ar-H), 4.22 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 3.82 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 2.86 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 1.39 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.36 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3): 152.7, 149.8, 136.5, 136.4, 117.5, 111.8, 63.3, 55.8, 34.7, 34.6, 30.0, 29.7, 18.9。

2.3 电解液配制、电极片制作及电池组装

电解液配制: 电解液的配制在充满高纯氩气的手套箱($\varphi(\text{H}_2\text{O}) < 0.1 \times 10^{-6}$, $\varphi(\text{O}_2) < 0.1 \times 10^{-6}$)中进行, 配制完后的电解液水含量 $< 10 \times 10^{-6}$, 所有合成的氧化还原过充保护添加剂使用前在 80 °C 真空干燥箱中干燥 16 h。电解液组成见表 1。

电极片的制备: 将磷酸铁锂(LiFePO_4)、粘结剂(PVDF)和乙炔黑按照质量比 80 : 10 : 10 混合, 添加一定量的 NMP 溶剂, 将混合物研磨成均匀的

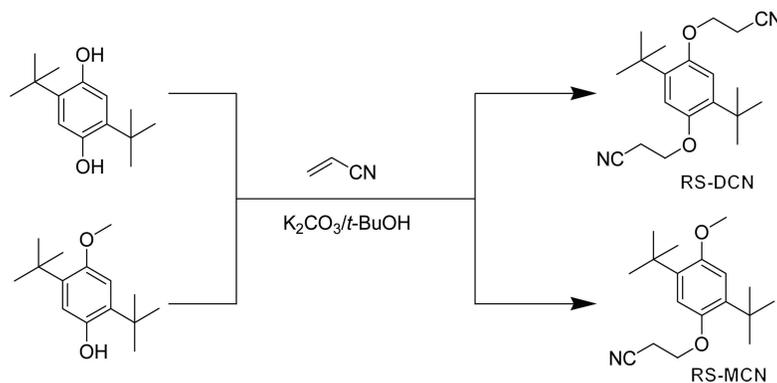


图 1 双氰基和单氰基功能化的氧化还原过充保护添加剂 RS-DCN 和 RS-MCN 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of nitrile-modified redox shuttle molecules

表1 电解液的组分表
Table 1 Formulation of the electrolyte

Electrolyte	Formulation
E0	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆ EC/DEC/DMC (V/V/V = 1 : 1 : 1)
E1	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆ EC/DEC/DMC (V/V/V = 1 : 1 : 1) + 0.1 mol·L ⁻¹ RS-DCN
E2	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆ EC/DEC/DMC (V/V/V = 1 : 1 : 1) + 0.1 mol·L ⁻¹ RS-MCN
E3	1 mol·L ⁻¹ LiPF ₆ EC/DEC/DMC (V/V/V = 1 : 1 : 1) + 0.3 mol·L ⁻¹ RS-MCN

EC: ethylene carbonate; DEC: diethyl carbonate; DMC: dimethyl carbonate; RS-DCN: 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-di-(β-cyanoethoxy)benzene; RS-MCN: 2,5-di-*tert*-butyl-1-(β-cyanoethoxy)-4-methoxybenzene

浆液后涂在预处理过的铝箔上, 在真空干燥箱内于 80 °C 干燥 6 h, 用辊压机压平, 切割成直径 16 mm 的电极片。

电池组装: 在手套箱内以 LiFePO₄ 电极片为正极, 金属锂为负极, Celgard 2400 为隔膜, 使用配制的 E0/E1/E2/E3 电解液, 组装成 CR2025 型扣式半电池进行充放电性能测试。

2.4 电化学性能测试

过充保护添加剂的氧化还原作用电位用循环伏安(CV)法来测得, 5 V 截止电压和 100% 过充测试研究电池过充性能。CV 采用自制三电极体系, 其中工作电极使用铂丝, 电极和参比电极为锂丝, 以不同的速率在 3.5–4.5 V 的电压区间扫描。5 V 截止电压测试条件为 LiFePO₄/Li, 以 0.1C 倍率在 3.0–3.8 V 正常充放电 2 次, 性能稳定后再以 0.1C 恒流过充电至 5 V。100% 过充测试条件为 LiFePO₄/Li, 以 0.1C 倍率在 3.0–3.8 V 正常充放电 2 次, 然后以 0.1C 倍率恒流充电至正常容量的 2 倍, 反复测试至过充保护添加剂的使用寿命; 过充倍率测试是在 100% 过充测试条件下, 使用不同的倍率对电池进行充放电。LiFePO₄/Li 电池正常以 0.1C 倍率在 3.0–3.8 V 正常充放电 2 次, 然后以 0.2C 倍率恒流充放电。

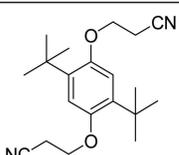
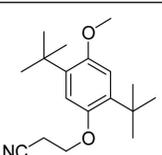
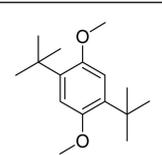
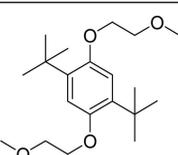
3 结果与讨论

3.1 过充保护添加剂的合成及溶解性

丙烯腈与醇类化合物的迈克尔加成反应(即氰乙基化反应)作为高效的合成手段被本实验室用来制备氰基功能化的电解液溶剂和粘结剂^{31,32}。本研究利用该反应拟制备氰基功能化的氧化还原过充保护添加剂, 其组成及结构式见表 2。RS-DCN 和 RS-MCN 的合成路线如图 1 所示, 目标化合物是利用二-*t*-丁基氢醌的羟基在弱碱 K₂CO₃ 存在的条件下与丙烯腈发生 Michael 加成反应而制得, 该反应条件温和, 且产物可通过重结晶分离纯化, 产率大于 70%。

通常在 DDB 分子中引入与碳酸酯电解液相容的官能团可提升其溶解度, 低聚醚链段的 2,5-二叔丁基-1,4-二(2-甲氧基乙氧基)苯(DBBB)分子的引入, 不但促使其溶解性增加同时还表现出良好的防过充保护性能²⁴。溶解性实验表明: RS-DCN 和 RS-MCN 在电解液(E0)中的最大溶解性分别为 0.1 和 0.3 mol·L⁻¹。然而, RS-DCN 化合物双氰基的引入并没有促使溶解性的增加, 这或许与分子的晶胞紧密堆积有关。幸运的是, 单氰基取代的 RS-MCN 的溶解性则有较大的提高, 达到与 DBBB 分子的溶解性相当的水平, 这或许与其不对称的分子结构相关。由于 DDB 分子在电解液中的溶解性有限, 往往需通过降低锂盐浓度来提高其溶解性, 从而导致牺牲电池的性能。因此, 具有极性氰基和不对称结构的 RS-MCN 有望提高 DDB 类氧化还原梭的性能。

表2 过充保护添加剂的溶解性
Table 2 Solubility of redox shuttle molecules

Name	RS-DCN ^a	RS-MCN ^a	DDB ^b	DBBB ^b
Chemical structure				
Solubility/(mol·L ⁻¹)	0.1	0.3	0.08	0.3

^awith the electrolyte of E0; ^bwith the electrolyte of Gen2 (1.2 mol·L⁻¹ LiPF₆, w(EC) : w(EMC) = 3 : 7)

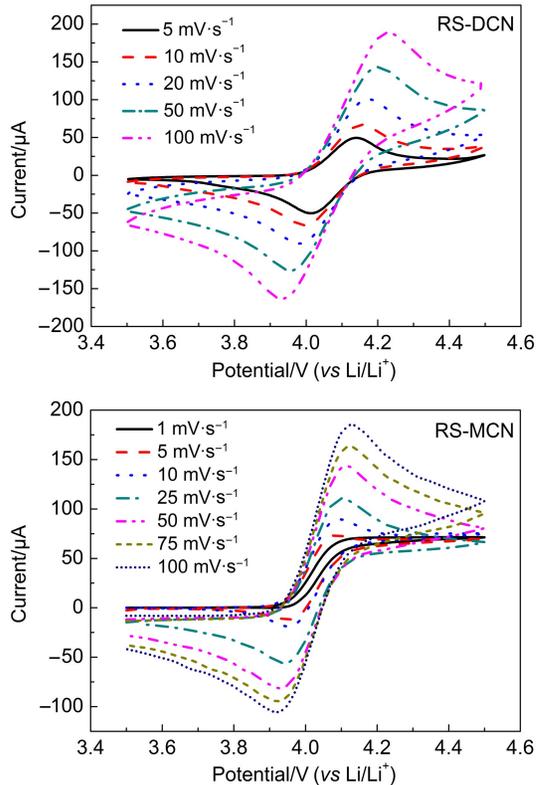


图2 E1和E2电解液在不同扫描速率下的循环伏安曲线
Fig.2 Cyclic voltammogram of E1 and E2 electrolytes at various scanning rates

3.2 过充保护添加剂的氧化还原电位

图2是E1和E2电解液在不同扫描速率下的循环伏安谱。实验结果表明，RS-DCN和RS-MCN均表现出了对称的氧化还原峰，以氧化电位和还原电位平均值计算的氧化还原电位分别为4.08和4.02 V (vs Li/Li⁺)，这说明引入吸电子的氰基可提高氧化还原梭的氧化还原电位(DDB的氧化还原电位为3.9 V (vs Li/Li⁺))。虽然氰基的引入对氧化还原电位的提高不大，但是RS-DCN和RS-MCN良好的氧化还原可逆性证明它们可以作为氧化还原过充保护添加剂应用于锂离子电池。

3.3 5 V截止电压的过充保护性能

图3是LiFePO₄/Li电池采用不同组分电解液(E0/E1/E2)的5.0 V截止电压的过充保护性能测试曲线，电池过充测试均是在0.1C的两个正常循环后进行。不含添加剂电解液(E0)的电池电压急剧上升达到5.0 V；添加0.1 mol·L⁻¹ RS-DCN电解液(E1)的电池经过20 h后电压爬升至5.0 V；添加0.1 mol·L⁻¹ RS-MCN电解液(E2)的电池经过1200 h后，电压仍然维持在4.0 V的过充保护电位。由此说明RS-MCN有较好的过充保护性能然而。值得

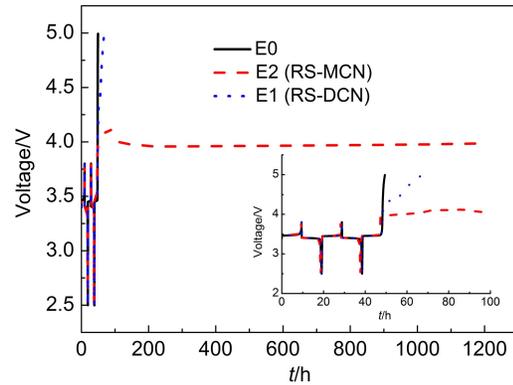


图3 不同电解液组分对LiFePO₄/Li电池的5 V截止电压过充曲线

Fig.3 5 V overcharge curves of E0, E1, and E2 electrolytes for LiFePO₄/Li cells

注意的是，RS-MCN电解液(E2)在第一次过充保护过充曲线中，在4.1 V的电压平台有氧化反应的发生，但随后可长时间地维持在4.0 V电压平台，其具体原因可归结于其原因为氧化还原添加剂的活化过程³³。良好的过充保护性能可延长电池达到电解液分解电压的时间，从而可以有效控制热失控的发生。

3.4 100%过充保护性能

图4是使用不同电解液的LiFePO₄/Li电池的过充测试循环曲线和电压曲线。电池以0.1C的倍率充电20 h，然后以0.1C的倍率完全放电到2.5 V，每一次循环充电电量应该是放电电量的2倍，即100%过充性能(过充电量/正常容量等于1)。由图4a的过充循环曲线可以看出，E1电解液(RS-DCN)在20个100%过充循环后电池的放电容量急剧下降，而E2电解液(RS-MCN)在90个100%过充循环后电池仍然在正常循环。这说明RS-DCN在20周循环后的过充保护后失效，从而导致电解液的分解和电池容量降低；而RS-MCN具有较长的过充保护寿命，这与5 V截止电压的过充测试结果一致。RS-MCN的过充电压曲线如图4b所示，电池的充电过程中，出现在3.5 V的第一个充电平台代表LiFePO₄获得正常的容量的充电过程，接着电池电压很快爬升到3.95 V，出现在3.95 V的第二个充电平台表明RS-MCN被活化而进行过充保护的过程。在被过充保护的10 h中，电池电压被RS-MCN分子所钳制，从而抑制了电解液的分解和电池容量的衰减。另一方面，如图4b所示的第5、25、50周的容量-电压曲线，虽然随着循环的增加，电池的极化随之增大，但电池的放电比容量

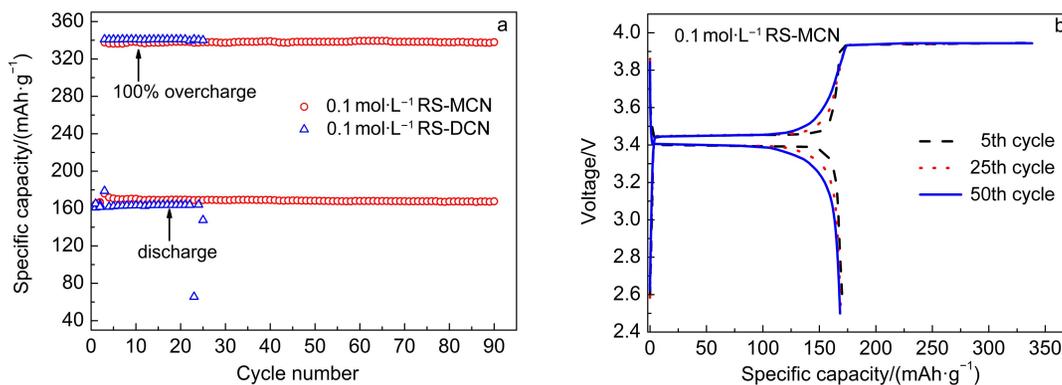


图4 不同电解液的LiFePO₄/Li电池100%过充测试循环曲线和容量电压曲线

Fig.4 Cycling performances and voltage profiles of 100% overcharge abuse tests using LiFePO₄/Li cells

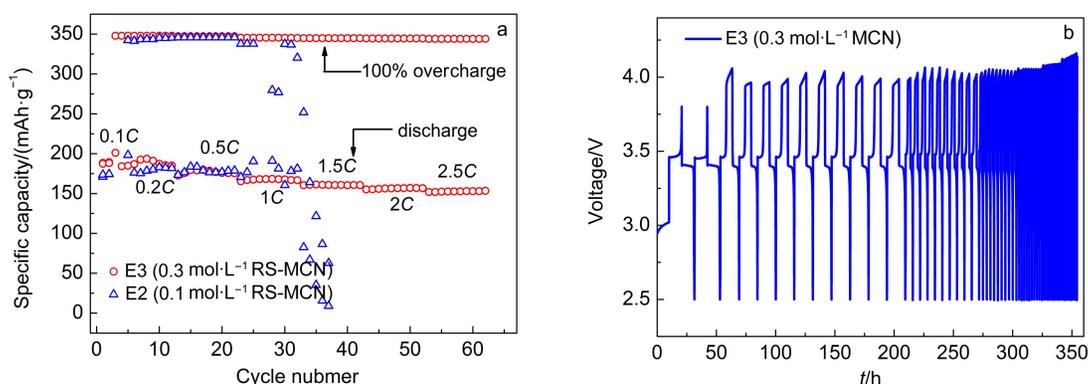


图5 RS-MCN基电解液对LiFePO₄/Li电池100%过充测试倍率曲线和时间-电压曲线

Fig.5 Rate performances under 100% overcharge abuse tests of LiFePO₄/Li cells and its time-voltage curves

可高达170.8、169.0、168.3 mAh·g⁻¹，每周容量衰减不到0.3%。虽然电池总容量没有显著的衰减，但平台容量明显减小，这很可能是由于随着循环的进行，过充保护添加剂分子以及电解液组分的缓慢分解产物在电极表面沉积而导致阻抗增加的结果。

3.5 过充保护添加剂倍率性能的影响

由溶解性实验可知，相比于双氰基取代RS-DCN在E0电解液中最大0.1 mol·L⁻¹的溶解度，RS-MCN在E0电解液中的溶解度可达0.3 mol·L⁻¹，因此，接下来考察E2、E3电解液对LiFePO₄/Li电池过充倍率性能的关系。电池前2周以0.1C的电流老化，随后以0.2C、0.5C、1C、1.5C、2C、2.5C的倍率各循环10周。如图5a所示，E2 (0.1 mol·L⁻¹ RS-MCN)电解液的电池在0.5C倍率条件下可有效地进行100%过充保护；而当过充倍率提高到1C时电池容量则迅速衰减，说明浓度为0.1 mol·L⁻¹的RS-MCN不能及时消耗1C的过充电流，从而引发电解液的氧化分解和电池的容量迅速衰减。而当使用E3 (0.3 mol·L⁻¹ RS-MCN)电解液

时，LiFePO₄/Li电池甚至可以在2.5C倍率条件下正常循环，而且其放电比容量可达153.5 mAh·g⁻¹，其发挥的放电比容量可达0.2C条件下的82%。图5b是LiFePO₄/Li电池在E3电解液中的时间-电压曲线，随着充放电倍率的提高，电池过充保护平台电压逐渐增大，这或许与电池的极化有关。

3.6 过充保护添加剂对电池循环性能的影响

为考察RS-DCN和RS-MCN分子与电极材料的相容性，E0、E1、E2电解液对LiFePO₄/Li电池在正常充放电条件下的循环性能影响也进行了详细的研究。电池充放电电压范围为2.5–3.8 V，前两周以0.1C的电流进行活化，随后以0.2C的倍率循环，循环曲线如图6a所示。测试结果表明，添加RS-DCN和RS-MCN分子后，电池的循环性能得到了明显的改善，其中RS-MCN对电池的循环性能提高效果最佳。商业碳酸酯电解液(E0)的电池在60周循环后的容量为138.4 mAh·g⁻¹，容量保持率仅为84.3%；而RS-MCN电池在60周循环后的容量有156.7 mAh·g⁻¹，容量保持率高达94.4%。在图6b所示的电池首次容量-电压曲线可以看出，使用

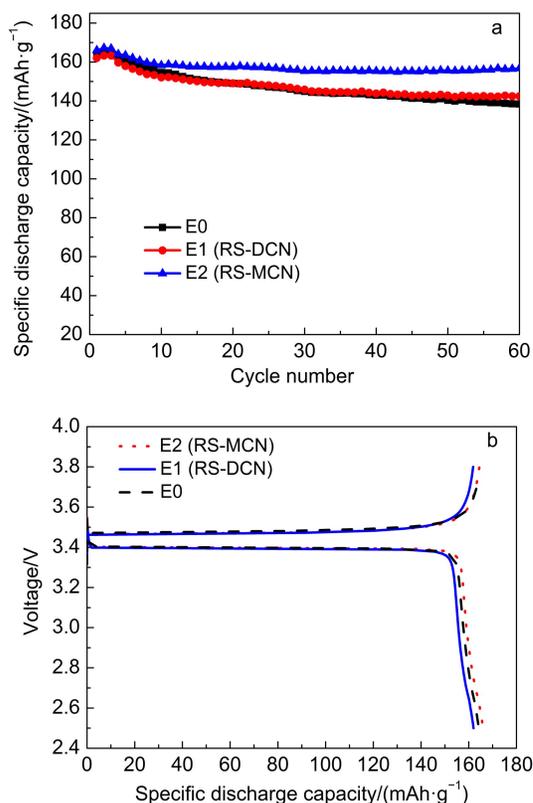


图6 LiFePO₄/Li电池在不同电解液中的循环性能曲线和首次充放电曲线

Fig.6 Cycling performance and initial charge-discharge profiles of LiFePO₄/Li cells in different electrolytes

E0、E1、E2 电解液的电池首次放电比容量分别为 164.2、162.0、166.0 mAh·g⁻¹。由此可以说明, RS-MCN 氧化还原过充添加剂的加入不仅可以起到过充保护的作用, 同时还有助于电池循环性能的提高。RS-MCN 对电池循环性能的改善可能与氨基分子与正极表面的作用有关³⁴, 其具体作用机制有待进一步的表征。

4 结论

综上所述, 本文设计合成了单氨基功能化的 RS-MCN 和双氨基功能化的 RS-DCN, 并研究了其用作氧化还原过充添加剂应用于 LiFePO₄/Li 电池。研究表明, RS-DCN 具有较高的过充保护平台(达 4.08 V), 但 RS-MCN 在过充保护寿命(5 V 截止过充时间大于 1200 h, 100%过充保护寿命大于 50 周循环)和在溶解性上(最大溶解度达 0.3 mol·L⁻¹)具有较明显的优势, 在过充倍率性能测试上, 0.3 mol·L⁻¹ 的 RS-MCN 保护能使 100%过充的 LiFePO₄/Li 电池在 2.5C 倍率条件下正常循环。另外, RS-DCN 和 RS-MCN 的添加对 LiFePO₄/Li 电池的正常

循环性能有明显改善, 添加有 RS-MCN 的电池在 60 周的循环后容量保持率高达 94.4%, 而商业电解液在 60 周循环后的容量保持率降至 84.3%。

因此, 单氨基功能化的 RS-MCN 在 LiFePO₄/Li 电池中展现出了良好的过充保护性能和电化学性能, 具有一定的研究意义和实际应用价值。但其过充保护机理、对 LiFePO₄/Li 电池的循环性能的改善及在全电池中的性能研究工作有待进一步开展。

References

- (1) Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3243. doi: 10.1039/C1EE01598B
- (2) Jacoby, M. *Chem. Eng. News* **2007**, *85* (51), 26.
- (3) Chen, Z.; Qin, Y.; Amine, K. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (24), 5605. doi: 10.1016/j.electacta.2009.05.017
- (4) Chen, L.; Buhrmester, C.; Dahn, J. R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A59. doi: 10.1149/1.1836119
- (5) Richardson, T. J.; Ross, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (12), 3992. doi: 10.1149/1.1837326
- (6) Adachi, M.; Tanaka, K.; Sekai, K. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (4), 1256. doi: 10.1149/1.1391755
- (7) Guo, Y. J.; Chen, H.; Qi, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23* (suppl.), 80. [郭营军, 晨辉, 其鲁. 物理化学学报, **2007**, *23* (suppl.), 80.] doi: 10.3866/PKU.WHXB2007Suppl17
- (8) Wang, B.; Xia, Q.; Zhang, P.; Li, G. C.; Wu, Y. P.; Luo, H. J.; Zhao, S. Y.; Ree, T. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 727. doi: 10.1016/j.elecom.2008.02.011
- (9) Xiong, L. Q.; Zhang, Y. J.; Dong, P.; Yang, R. M.; Xia, S. B. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2011**, *30*, 1198. [熊琳强, 张英杰, 董鹏, 杨瑞明, 夏书标. 化工进展, **2011**, *30*, 1198.]
- (10) Buhrmester, C.; Moshurchak, L.; Wang, R. L.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A288. doi: 10.1149/1.2140615
- (11) Wang, R. L.; Buhrmester, C.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A445. doi: 10.1149/1.2140613
- (12) Chen, Z.; Wang, Q.; Amine, K. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (12), A2215. doi: 10.1149/1.2352048
- (13) Wang, R. L.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (10), A1922. doi: 10.1149/1.2234563
- (14) Feng, J. K.; Ai, X. P.; Cao, Y. L.; Yang, H. X. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9* (1), 25. doi: 10.1016/j.elecom.2006.08.033
- (15) Abraham, K. M.; Pasquariello, D. M.; Willstaedt, E. B. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1856. doi: 10.1149/1.2086817
- (16) Moshurchak, L. M.; Buhrmester, C.; Wang, R. L.; Dahn, J. R. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3779. doi: 10.1016/j.electacta.2006.10.068
- (17) Odom, S. A.; Ergun, S.; Poudel, P. P.; Parkin, S. R. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 760. doi: 10.1039/C3EE42305K
- (18) Ergun, S.; Elliott, C. F.; Kaur, A. P.; Parkin, S. R.; Odom, S. A. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5339. doi: 10.1039/C3CC47503D
- (19) Moshurchak, L. M.; Buhrmester, C.; Dahn, J. R. *J. Electrochem.*

- Soc.* **2005**, *152*, A1279. doi: 10.1149/1.1896327
- (20) Huang, J.; Shkrob, I. A.; Wang, P.; Cheng, L.; Pan, B.; He, M.; Liao, C.; Zhang, Z.; Curtiss, L. A.; Zhang, L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7332. doi: 10.1039/c5ta00899a
- (21) Buhrmester, C.; Chen, J.; Moshurchak, L.; Jiang, J.; Wang, R. L.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (12), A2390. doi: 10.1149/1.2098265
- (22) Zhang, Z.; Zhang, L.; Schlueter, J. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L.; Amine, K. *J. Power Sources* **2010**, *195* (15), 4957. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.02.075
- (23) Dahn, J. R.; Jiang, J. W.; Moshurchak, L. M.; Fleischauer, M. D.; Buhrmester, C.; Krause, L. J. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (6), A1283. doi: 10.1149/1.1906025
- (24) Zhang, L.; Zhang, Z.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A.; Amine, K. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8204. doi: 10.1039/c2ee21977h
- (25) Weng, W.; Zhang, Z.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A.; Amine, K. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1530. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.08.049
- (26) Ren, C. Y.; Lu, H.; Jia, M.; Zhang, Z. A.; Lai, Y. Q.; Li, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28* (9), 2091. [任春燕, 卢海, 贾明, 张治安, 赖延清, 李劫. 物理化学学报, **2012**, *28* (9), 2091.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201206142
- (27) Huang, J.; Azimi, N.; Cheng, L.; Shkrob, I. A.; Xue, Z.; Wang, J.; Dietz Rago, N. L.; Curtiss, L. A.; Amine, K.; Zhang, Z.; Zhang, L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10710. doi: 10.1039/c5ta01326g
- (28) Moshurchak, L. M.; Lamanna, W. M.; Bulinski, M.; Wang, R. L.; Garsuch, R. R.; Jiang, J.; Magnuson, D.; Triemert, M.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156* (4), A309. doi: 10.1149/1.3077578
- (29) Kim, Y. S.; Kim, T. H.; Lee, H.; Song, H. K. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (10), 4038. doi: 10.1039/c1ee01272j
- (30) Zhong, Y. L.; Boruta, D. T.; Gauthier, D. R., Jr.; Askin, D. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4824. doi: 10.1016/j.tetlet.2011.07.018
- (31) He, J. R.; Wang, J. L.; Zhong, H. X.; Ding, J. N.; Zhang, L. Z. *Electrochim. Acta* **2015**, *182*, 900. doi: 10.1016/j.electacta.2015.10.006
- (32) Xie, B.; Mai, Y. J.; Wang, J. L.; Luo, H.; Yan, X. D.; Zhang, L. Z. *Ionics* **2015**, *21* (1), 909. doi: 10.1007/s11581-014-1272-3
- (33) Khakani, E. S.; Forgie, J. C.; MacNeil, D. D.; Rochefort, D. J. *Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (8), A1432. doi: 10.1149/2.0131508jes
- (34) Kim, Y. S.; Lee, H. C.; Song, H. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8913. doi: 10.1021/am501671p