

文章编号:1006-3080(2017)04-0509-07

DOI:10.14135/j.cnki.1006-3080.2017.04.009

锂离子电池中苯衍生物氧化还原穿梭分子的一种稳定性模型: 同时考虑成键/断键反应和还原反应

陈建华, 谢湘华, 朱云霞, 张 孟, 贺黎明, 王良琛
(华东理工大学物理系, 上海 200237)

摘要:提出了锂离子电池中苯衍生物氧化还原穿梭分子的一种稳定性模型。此模型同时考虑了电池中氧化还原穿梭分子的成键/断键反应和还原反应,在100%穿梭分子保护充电次数的实验值(用对数表示)和组合反应指数($E_b(\text{ER}) + 0.3E_b(\text{Li})$)之间得到了很好的线性关系,其中 $E_b(\text{ER})$ 和 $E_b(\text{Li})$ 分别是氧化还原穿梭分子阳离子在模型反应中与乙基(ER)、Li原子团中单个Li原子的结合能。

关键词:锂离子电池; 苯衍生物; 氧化还原穿梭分子; 稳定性模型

中图分类号: O561.4; O646.2

文献标志码: A

A Stability Model for Benzene Derivative Redox Shuttles in Lithium-Ion Batteries: Including both Bond Forming/ Breaking Reactions and Reduction Reactions

CHEN Jian-hua, XIE Xiang-hua, ZHU Yun-xia, ZHANG Meng, HE Li-ming, WANG Liang-chen
(Department of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A stability model is presented for the benzene derivative redox shuttles in lithium-ion batteries. This model takes both bond forming/breaking reactions and reduction reactions of redox shuttles in batteries into account and obtains a very good linear correlation between the experimental numbers of 100% shuttle-protected overcharge cycles in logarithm scale and the combined reactivity indexes, $E_b(\text{ER}) + 0.3E_b(\text{Li})$, where the values of $E_b(\text{ER})$ and $E_b(\text{Li})$ are the binding energy of the redox shuttle cation in the model reactions with an ethyl radical (ER) and a Li atom in bulk, respectively.

Key words: lithium-ion battery; benzene derivative; redox shuttle; stability model

锂离子电池是电力车、混合动力车以及嵌入式混合动力车最具前景的电源之一。为了深入研究这一项技术,锂离子电池安全问题变得非常重要。锂电池的过充是非常普遍的,但却存在很大安全隐患。过充会使电池组分间发生各种化学和电化学反应^[1-2],导致气体泄漏^[1,3],电池温度快速升高^[1-3],还会引发电池自加速反应从而导致热击穿甚

至爆炸^[4]。在电解液中加入氧化还原穿梭化合物(Redox shuttle additives)是一种有效防止锂电池过充的理想技术^[5-17]。它利用了穿梭分子(梭子)的循环氧化还原反应:当锂电池过充时,阳极电压上升并达到梭子S的氧化电势 E_{ox} (一般高于阳极电压0.3~0.4 V)后,在阳极附近的电中性梭子S被氧化生成阳离子 S^+ , S^+ 之后迁移到阴极,被阴极电子

收稿日期:2016-12-26

作者简介:陈建华(1961-),男,浙江杭州人,硕士,研究方向为化学物理。E-mail:chenjianhua@ecust.edu.cn

通信联系人:贺黎明,E-mail:lmhe@ecust.edu.cn

还原成电中性梭子 S, 并扩散回到阳极。因此, 过充时充电器强加的电流因阳离子 S^+ 在电池内部从阳极到阴极的迁移电流而消减, 从而使锂离子电池的电压稳定在某一阈值电压之下, 防止了电池的过充危害。

在锂离子电解液中加入梭子的技术难点是找到寿命长、稳定性好的梭子。文献[18]研究了 58 种芳香族有机梭子, 其中 2,5-双-叔丁基-1,4-二甲氧基苯(DTDMB)的寿命较长, 100% 过充循环保护次数(N_{cycle})大于 300 次, 有 5 种分子的 N_{cycle} 为 12~33 次, 其余 52 种分子的 N_{cycle} 低于 9 次^[18]。Chen 和 Amine 小组^[11,19-20]研究了 DTDMB、1,4-二甲氧基苯(DMB)等几种苯衍生物梭子在过充时在电池内部可能发生聚合反应、分解反应等的副反应。本文将另辟蹊径, 研究各种苯衍生物阳离子在成键/断键反应和氧化还原反应中的化学能和梭子稳定性之间的关系。

1 实验方法

本文中梭子实验数据都来自于戴尔豪斯(Dalhousie)大学 Dahn 实验室对于锂离子电池的测试结果^[6-10,12-16]。测试条件: Li 离子电池 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, 电解液采用 0.7 mol/L 的双草酸硼酸锂(LiBOB)溶液, 溶剂为混合物(碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)按照体积比 1:2:1:2 混合), 之后加入梭子使梭子浓度为 0.1 mol/L (若梭子最大浓度小于 0.1 mol/L, 则添加到其最大溶解度)。LiFePO₄ 来自于 Phostech Lithium (Montreal, PQ, Canada), $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 来自于 NEI Corp. (Piscataway, NJ, USA), LiBOB 来自于德国的 Chemetall。电极由 $w = 10\%$ Super S 炭黑(MMM Carbon, Belgium)和 $w = 10\%$ 聚偏二氟乙烯(PVDF) 2 种活性材料制成。LiFePO₄ 以及 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 电极涂布在铝箔上。阴极采用具有 20% 过载电容的材料, 当锂电池充满时(LiFePO₄), 保证阴极相对 Li/Li⁺ 电极有一个确定的稳定电势差。锂电池通常需要 10 h 充满到 100% 的电量, 实验中将电池充到 200% 的常规电量(100% 的过充)或者达到一个特定的截止电压(一般来说对 Li/Li⁺ 相对电势达 4.9 V)^[8-9,15-16]。

本文中所有计算在 Gaussian03 软件中完成, 该软件基于广泛使用的 B3LYP 杂化基组^[21], Becke 电子交换和 Lee-Yang-Parr 电子关联泛函^[22]。

2 结果与讨论

梭子 S 在阳极氧化分解为阳离子 S^+ , S^+ 在电池内部迁移到阴极并被还原为梭子 S, S 再扩散回阳极, 构成氧化还原循环。阳离子 S^+ 向阴极迁移的过程中, 可能和电池内部其他物质发生各种复杂的化学或电化学反应, 生成化合物从而失去锂电池过充保护剂的特性。梭子阳离子 S^+ 的活性越低, 参与各种化学反应的能力越差, 对应 S 化合物作为电池过充保护剂的稳定性越好。本文将避开可能发生的各种复杂反应, 直接探讨 S^+ 化学活性和保护剂稳定性的关系, 建立一个内在联系来预测未测试梭子的稳定性, 并设计出更好的梭子结构。

为了定量评价 S^+ 的活性, 在前期的工作中^[23-24], 设计了式(1)所示的 S^+ 与乙自由基 $\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$ (ER) 的模型反应, 并用模型反应的负反应能 $E_b(\text{ER})$ 作为 S^+ 活性的评价指标, $E_b(\text{ER})$ 的定义见式(2)。由于 ER 和 S^+ 成键位置不同, 能量 $E_{\text{el}}(\text{ER}_S^+)$ 的取值也不同, 式(2)中取最小能量。ER 和 S^+ 均为具有开放式电子结构的自由基, 二者相加的能量必然大于结构更紧凑的 ER_S^+ 的能量, 故 $E_b(\text{ER})$ 为正值。 $E_b(\text{ER})$ 大小仅表明各种 S^+ 的相对活性, 即 S^+ 参与成键/断键反应的能力, $E_b(\text{ER})$ 越大, 阳离子 S^+ 的活性越大。



$$E_b(\text{ER}) = -\{\min[E_{\text{el}}(\text{ER}_S^+)] - [E_{\text{el}}(\text{ER}) + E_{\text{el}}(\text{S}^+)]\} \quad (2)$$

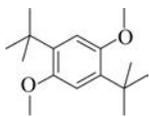
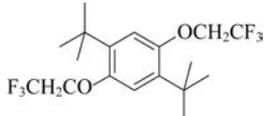
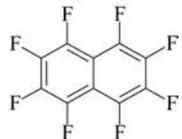
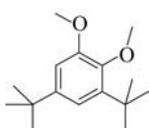
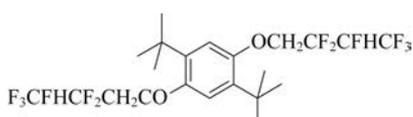
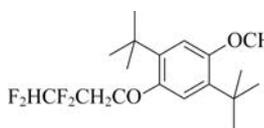
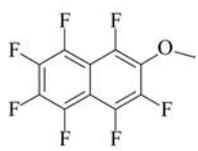
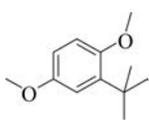
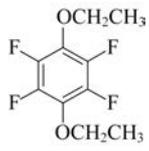
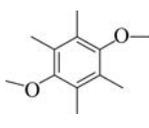
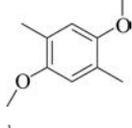
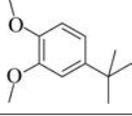
表 1 列出了由式(2)计算得到的 20 种苯衍生物 $E_b(\text{ER})$ 值, 实验测量得到的相对氧化电势(E_{ox})和 100% 过充保护最大次数(N_{cycle})。 N_{cycle} 为苯衍生物作为锂电池过充保护剂的稳定性评价指标之一, N_{cycle} 越大, 对应保护剂的稳定性则越好。 $E_b(\text{ER})$ 在 1.43~2.16 eV 变化, N_{cycle} 超 50 的仅有 5 种, 其余 15 种稳定性都较差, 在 2~49 之间变化。 N_{cycle} 和 $E_b(\text{ER})$ 的关系如图 1 所示, $E_b(\text{ER})$ 越大, N_{cycle} 越小, 即阳离子 S^+ 的活性越大, 相应保护剂稳定性越差。

为了研究拟合结果和实际测量值的偏差, 定义误差 $d = |\ln N_{\text{cycle,fit}} - \ln N_{\text{cycle}}| = \left| \ln \frac{N_{\text{cycle,fit}}}{N_{\text{cycle}}} \right|$, 偏离系数 $D_f = \exp(d)$, d 越接近 0, D_f 越接近 1, 线性程度越好。其中 $N_{\text{cycle,fit}}$ 由拟合方程求得。图 1 实线拟合方程为

$$\ln N_{\text{cycle,fit}} = -5.453 E_b(\text{ER}) + 12.63 \quad (3)$$

表 1 20 种苯衍生物的活性参数

Table 1 Activity parameters of twenty benzene derivatives

No.	Benzene derivatives	Redox shuttle molecule	$E_{ox}(exp)/V$	N_{cycle}	$E_b(ER)/eV$	$E_b(Li)/eV$
1	2,5-Di- <i>t</i> -butyl-1,4-dimethoxybenzene (DTDMB)		3.96	363	1.44	1.77
2	2,5-Di- <i>t</i> -butyl-1,4-bis(2,2,2-trifluoroethoxy)benzene		4.25	170	1.51	2.47
3	Octafluoronaphthalene		4.85	70	1.49	2.66
4	3,5-Di- <i>t</i> -butyl-1,2-dimethoxybenzene (DBDB)		4.05	70	1.63	2.36
5	2,5-Di- <i>t</i> -butyl-1,4-bis(2,2,3,6,6,6-hexafluorobutoxy)benzene		4.30	50	1.60	2.78
6	2,5-Di- <i>t</i> -butyl-1,4-bis(2,2,3,3-tetrafluoropropoxy)benzene		4.31	49	1.57	2.59
7	2-Methoxy-heptafluoronaphthalene		4.50	37	1.79	2.45
8	2- <i>t</i> -Butyl-1,4-dimethoxybenzene		3.87	30	1.91	1.87
9	1,2,4,5-Tetrafluoro-3,6-diethoxybenzene		4.47	25	1.81	2.56
10	2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-dimethoxybenzene		4.10	16	1.75	2.15
11	2,5-Dimethyl-1,4-dimethoxybenzene		3.80	13	1.93	1.72
12	4- <i>t</i> -Butyl-1,2-dimethoxybenzene		4.07	11	1.86	2.65

(续表 1)

No.	Benzene derivatives	Redox shuttle molecule	$E_{ox}(exp)/V$	N_{cycle}	$E_b(ER)/eV$	$E_b(Li)/eV$
13	Hexamethylbenzene		4.20	7	2.16	2.56
14	1,2,4,5-Tetrafluoro-3,6-dimethoxybenzene		4.49	4	1.83	2.60
15	4- <i>t</i> -Butyl-1-methoxybenzene		4.15	4	2.11	2.35
16	3,5-Di- <i>t</i> -butyl-1,2-bis(2,2,2-trifluoroethoxy)benzene		4.50	3	1.65	3.17
17	1,3,5- <i>t</i> -Butyl-2-methoxybenzene		4.40	3	2.02	2.54
18	2,3-Dimethoxytoluene		4.05	3	1.97	2.71
19	2,5-di- <i>t</i> -Butyl-1,4-bis(difluoromethoxy)benzene		4.90	2	2.06	2.62
20	2,5-di- <i>t</i> -Butyl-1,4-diethoxybenzene (DTDBE)		3.80	48	1.43	1.65

由图 1 中示出的数据计算得到的标准偏差为 0.896, 平均偏离系数 D_f 为 2.45, 用 $N_{cycle,fit}/2.45$ 和 $2.45N_{cycle,fit}$ 分别对 $E_b(ER)$ 作图, 分别对应图 1 中 2 条虚线, 则 79% 的数据点都落在这 2 条虚线之间。例如, 假设得到某个分子 $E_b(ER)$ 的计算值为 1.60 eV, 根据式 (7) 得到 $N_{cycle,fit} = 50$ 。那么, 就可以预测这种分子作为锂电池梭子时, 其循环次数有 79% 的概率落在 20~123 之间。将 20# (DTDBE) 的 $E_b(ER)$ 值 1.43 eV 代入经验公式 (7) 可以得到预估循环次数为 125, 偏离因素为 2.45, 落在 51~307 的概率有 79%。测试得到的循环次数为 48, 落在下边缘 51 附近。这个例子表明了 $E_b(ER)$ 模型提供了 DBDB 梭子稳定性一个简单且有意义的解

释, 可以半定量地预测其循环次数, 但还需要进一步进行修正。

在锂电池内部 S^+ 可能参与的各种副反应中, 除了成键/断键反应外, 还会存在一些氧化还原反应, 对 S^+ 参与氧化还原的活性进行评价是非常必要的。由此, 本文设计了式 (4) 的模型反应, 选择小分子 Li 作为还原剂的代表, 用该模型反应的负反应能 $E_b(Li)$ 比较各种 S^+ 参与还原反应的相对活性, 计算公式和结果分别见式 (5) 和表 1。同理, Li 和 S 键合的位置不同, 计算得到的 $E_b(Li)$ 也不同, 取最小值。



$$E_b(Li) = -\{\min[E_{el}(Li_S^+)] - [E_{el}(Li(bulk)) + E_{el}(S^+)]\} \quad (5)$$

图 2 中 1#~19# 样品 $E_b(\text{Li})$ 和 N_{cycle} 的关系曲线表明, N_{cycle} 随 $E_b(\text{Li})$ 的增大而降低, $\ln N_{\text{cycle,fit}}$ 和 $E_b(\text{Li})$ 拟合结果用图中的实线表示, 分散系数平均值为 3.83, 两条虚线分别为 $N_{\text{cycle,fit}}/3.83$ 和 $3.83N_{\text{cycle,fit}}$, $N_{\text{cycle,fit}}$ 落在两条虚线间的概率约为 68%, 图 1 表现得更加离散。

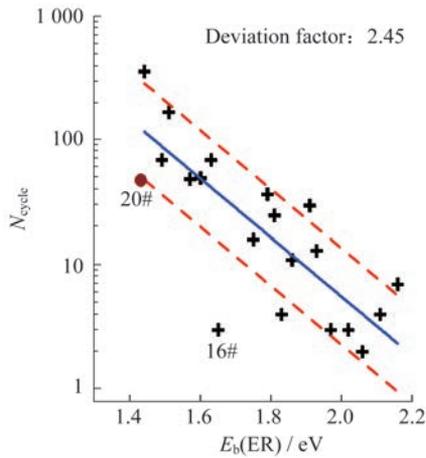


图 1 各种苯衍生物梭子 N_{cycle} 和 $E_b(\text{ER})$ 的关系
Fig. 1 Relationship between N_{cycle} and $E_b(\text{ER})$ of the benzene derivatives

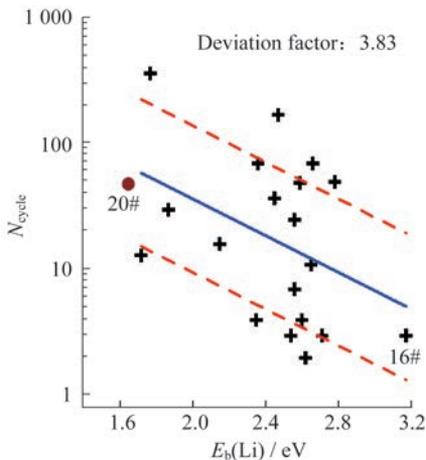


图 2 各种苯衍生物梭子 N_{cycle} 和 $E_b(\text{Li})$ 的关系
Fig. 2 Relationship between N_{cycle} and $E_b(\text{Li})$ of the benzene derivatives

若同时考虑阳离子梭子参与成键/断键反应和氧化还原反应, 则 $\ln N_{\text{cycle}}$ 与 $E_b(\text{ER})$ 和 $E_b(\text{Li})$ 组合关系可拟合为:

$$\ln N_{\text{cycle}} \approx -a[E_b(\text{ER}) + bE_b(\text{Li})] + c \quad (6)$$

其中 a, b, c 都是正值常数。

公式(6)的拟合结果取决于组合反应活性因子参数 b 。对表 1 中 1#~19# 数据进行综合计算, 结果发现拟合偏离因子 D_f 对参数 b 的取值并不敏感。当 b 取 0.2, 0.3 和 0.4 的时候, 这些经验性拟合的

偏离因子分别为 2.00, 1.93 和 1.96; 取 $b=0.3$ 时, 1#~19# 梭子的数据分布如图 3 所示, 其中 17#, 18# 梭子数据基本重合, 图 3 实线为 $\ln N_{\text{cycle}}$ 与 $E_b(\text{ER}) + 0.3E_b(\text{Li})$ 计算值的线性拟合结果, 拟合标准差 d 为 0.66, 偏离系数平均值 D_f 为 1.93, 经验拟合方程为

$$\ln N_{\text{cycle,fit}} = -5.566 [E_b(\text{ER}) + 0.3 E_b(\text{Li})] + 16.92 \quad (7)$$

图 3 中示出的偏差系数平均值为 1.93, 两条虚线分别为 $N_{\text{cycle,fit}}/1.93$ 和 $1.93N_{\text{cycle,fit}}$ 。68% 的数据都在 $N_{\text{cycle,fit}}/1.93$ 与 $1.93N_{\text{cycle,fit}}$ 之间。也就是说, 利用式(7)计算得到的 $E_b(\text{ER}) + 0.3 E_b(\text{Li})$ 来预测梭子的 100% 过充循环次数的话, 实际上实验数据有 68% 的概率落在 $N_{\text{cycle,fit}}/1.93 \sim 1.93N_{\text{cycle,fit}}$ 区间。一般来说, 大的循环次数的相对实验误差要比小的循环次数的相对误差要小。图 3 显示了测量得到的 $N_{\text{cycle}} > 10$ 的 1#~12# 梭子更接近经验拟合的直线。对于这 12 种梭子来说, 由式(7)拟合得到循环次数的平均偏差因数只有 1.69。

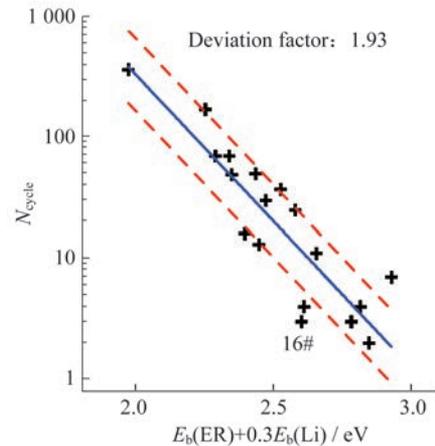


图 3 19 种梭子 N_{cycle} 和 $E_b(\text{ER}) + 0.3E_b(\text{Li})$ 的关系
Fig. 3 Relationship between N_{cycle} and $E_b(\text{ER}) + 0.3E_b(\text{Li})$ for 19 benzene derivatives

以图 1 中偏离最多的 16# 分子(3,5-二叔丁基-1,2-双(2,2,2-三氟乙氧基)苯)为例, 比较单一模型与组合模型的优劣。16# 梭子 $E_b(\text{ER})$ 值相对较小, 为 1.65 eV。单纯考虑 $E_b(\text{ER})$ 拟合经验公式(3)计算得到的期望循环次数 $N_{\text{cycle,fit}} = 38$, 实验结果 N_{cycle} 仅为 3, 其偏离因子 $D_f = 12.7$, 误差 $d = 2.54$, 是拟合标准差(0.896)的 2.8 倍。将 16# 分子 $E_b(\text{Li})$ 值(3.17 eV)和 $E_b(\text{ER}) = 1.65$ eV 代入公式(7)中, 预测得到的循环次数为 $N_{\text{cycle,fit}} = 11.5$, 相比测试得到的 3 次偏离不远, 其偏离因子为 3.8, 误差为 1.34, 是拟合标准差(0.66)的 2.0 倍, 组合模型比仅

考虑 $E_b(\text{ER})$ 值的单一模型的误差要小很多。

组合模型比单一模型更准确地预测到某种苯衍生物梭子的稳定性,不仅考虑到了苯环上取代基的位置、个数和类型,同时还考虑到了取代支链上的情况。在表 1 所列 1#~19# 苯衍生物中,1# (DTDMB) 最稳定,它的 $E_b(\text{ER})$ 值 (1.44 eV) 和 $E_b(\text{Li})$ 的值 (1.77 eV) 都很小,表明它在断键/成键反应、还原反应过程中的活性都很差。4# 梭子 (DBDB) 苯环上取代基种类、个数与 DTDMB (1#) 相同,但位置发生重排。相比 DTDMB (1#), DBDB (4#) 苯环上 1-甲氧基上的氧原子缺少邻位烷基的保护,活性增大, $E_b(\text{ER})$ 值上升到了 1.63 eV,同时 1,2-相邻两个氧原子中间区域形成氧化中心,发生氧化还原反应的活性增大, $E_b(\text{Li})$ 值上升了 0.59 V,达到 2.36 eV。另一方面是支链氟化基的影响,2# 和 1# (DTDMB) 的苯环取代基种类、个数和位置均相同,仅将 1# 中苯环 1,4-对位上的两个甲氧基 (—O—CH₃) 中的甲基替换成氟化乙氧基 (—OCH₂CF₃),导致还原反应活性增强, $E_b(\text{Li})$ 值上升到 2.47 eV,比 1# (1.77 eV) 增大了 0.7 V。16# 的苯环基本结构同 DBDB,而甲氧基上的甲基取代为 —CH₂CF₃,基于上述 2 方面的原因, $E_b(\text{ER})$ (1.65 eV) 和 DBDB (2#) 分子 (1.63 eV) 接近,而 $E_b(\text{Li})$ 预估值应达到 3.06 eV (1.77+0.59+0.70),与计算得到的 3.17 eV 非常接近。

上述稳定性模型和经验拟合方程并不包含 20# 梭子 (DTDEB),原因也许为:20# (DTDEB) 和 1# (DTDMB) 苯环基本结构相同,仅仅 1,4-对位上两个乙氧基取代了甲氧基。20# DTDEB 的反应性指标 $E_b(\text{ER})$ 和 $E_b(\text{Li})$ 分别为 1.43 eV 和 1.65 eV,该数据比 1# DTDMB 的 1.44 eV 和 1.77 eV 还要理想。因此,无论是从分子结构,还是反应性能计算值,20# DTDEB 稳定性应该和 1# DTDMB 相当。然而,20# 的 100% 过充循环次数的测量值仅为 48,远远小于 1# 的 363 次,也远小于式 (7) 计算预期值 495 次。若将 20# DTDEB 包括到模型研究分子中,20 种苯衍生物梭子 $\ln N_{\text{cycle}}$ 与组合反应性指标 $E_b(\text{ER})+0.3E_b(\text{Li})$ 的关系如图 4 所示,经验性拟合方程为:

$$\ln N_{\text{cycle,fit}} = -4.608 [E_b(\text{ER}) + 0.3 E_b(\text{Li})] + 14.41 \quad (8)$$

拟合偏离因子为 2.18。用此方程计算得到 20# DTDEB 的循环次数 $N_{\text{cycle,fit}} = 255$,是测量值 (48 次) 的 5.3 倍。在图 4 中,其他 19 个数据点都分布在拟合直线的附近,只有 DTDEB 离开拟合直线非常远,

并且具有 2.4 倍的标准差。这有可能是测量得到的 DTDEB 的循环次数为 48 次是不正确的,因为实验得到的梭子循环次数是基于人造的锂离子电池。猜测的证据就是,目前,Amine 等^[17] 发现了一种新型的乙二醇类梭子 2,5-二叔丁基-1,4-双(2-甲氧乙氧)苯 (DBBB),该分子可以对锂电池提供高效的长时间过充保护(在 C/2 速率下, $N_{\text{cycle}} = 180$)。理论上讲,只要将 20# DTDEB 的两个乙氧基 —OCH₂CH₃ 替换成两个甲氧乙氧基 —OCH₂CH₂OCH₃,就可以得到 DBBB。从分子结构上看,这样的基团替换不会降低苯环分子的反应活性,也不会提高分子的稳定性。因此,实际的 20# DTDEB 的 100% 过充循环次数应该比报道的 48 次更高。

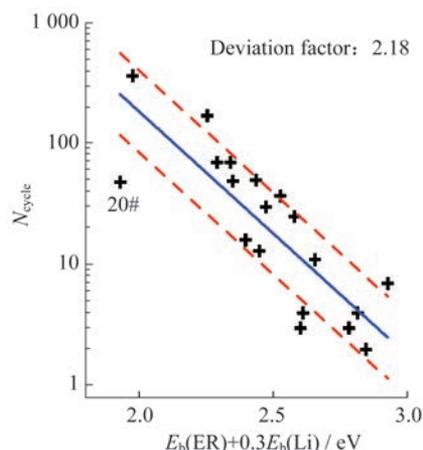


图 4 20 种梭子 N_{cycle} 和 $E_b(\text{ER})+0.3E_b(\text{Li})$ 的关系图

Fig. 4 Relationship between N_{cycle} and $E_b(\text{ER})+0.3E_b(\text{Li})$ for 20 benzene derivatives

3 结 论

本文介绍了一种新的锂电池苯衍生物梭子的稳定性模型。这个模型要比 $E_b(\text{ER})$ 模型更好,原因如下:

(1) 这个模型将梭子的循环次数和组合反应性指标 $E_b(\text{ER})$ 和 $E_b(\text{Li})$ 联系起来,分别对应断键/成键反应和还原反应。因此,这个模型考虑到了苯衍生物梭子在氧化之后成为具有开放电子结构的自由基的不稳定因素以及在高于 5 eV 的能量下形成阳离子的不稳定因素。

(2) 对于 19 种苯衍生物梭子,相比单一反应性指标 $E_b(\text{ER})$,对数形式的 100% 过充保护循环次数的实验值与组合反应性指标 ($E_b(\text{ER})+0.3E_b(\text{Li})$) 更具有关联性。后者拟合直线的偏离因子为 1.93,前者的拟合直线的偏离因子为 2.45。

(3) 对于只有3次100%过充循环次数的16#梭子3,5-二叔丁基-1,2-双(2,2,2-三氟乙氧基苯),它的 $E_b(ER)$ 值为1.65 eV,是比较小的,而它的 $E_b(Li)$ 值为3.17 eV,是这组分子中最大的。用 $E_b(ER)$ 模型很难解释为什么16#梭子的测量循环次数会比模型预测的38次少很多,然而在这个新的模型中,考虑了还原反应的作用,预测得到的循环次数为11.5,与实验值相比差距小。

参考文献:

- [1] LEISING R A, PALAZZO M J, TAKEUCHI E S, *et al.* Abuse testing of lithium-ion batteries; Characterization of the overcharge reaction of $LiCoO_2/graphite$ cells [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2001, 148(8): A838-A844.
- [2] OHSAKI T, KISHI T, KUBOKI T, *et al.* Overcharge reaction of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1-2): 97-100.
- [3] LEISING R A, PALAZZO M J, TAKEUCHI E S, *et al.* Overcharge reaction of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 681-683.
- [4] WANG H, CHEN M C. Modification of $LiCoO_2$ by surface coating with $MgO/TiO_2/SiO_2$ for high-performance lithium-ion battery [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9: A82-A85.
- [5] ABRAHAM K M. Electrochromism in nickel oxide thin films studied by OMA and raman spectroscopy [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 1988, 137(7): A1856-A1857.
- [6] CHEN J, BUHRMESTER C, DAHN J R. Chemical overcharge and overdischarge protection for lithium-ion batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8: A59-A62.
- [7] DAHN J R, JIANG J, FLEISCHAUER M D, *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]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2005, 152 (6): A 1283-A1289.
- [8] BUHRMESTER C, CHEN J, MOSHURCHAK L, *et al.* Studies of aromatic redox shuttle additives for $LiFePO_4$ -based Li-ion cells [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2005, 152(12): A2390-A2399.
- [9] BUHRMESTER C, MOSHURCHAK L, WANG R L, *et al.* Phenothiazine molecules; Possible redox shuttle additives for chemical overcharge and overdischarge protection for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2006, 153(2): A288-A294.
- [10] BUHRMESTER C, MOSHURCHAK L, WANG R L, *et al.* The use of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperinyl-oxides and derivatives for redox shuttle additives in Li-ion cells [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2006, 153 (10): A1800-A1804.
- [11] Chen Z, Wang Q, Amine K. Understanding the stability of aromatic redox shuttles for overcharge protection of lithium-ion cells [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2006, 153 (12): A2215-A2219.
- [12] MOSHURCHAK L, BUHRMESTER C, WANG R L, *et al.* Comparative studies of three redox shuttle molecule classes for overcharge protection of $LiFePO_4$ -based Li-ion cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(10): 3779-3784.
- [13] MOSHURCHAK L M, BULINSKI M, LAMANNA W M, *et al.* Direct comparison of 2, 5-di-*tert*-butyl-1, 4-dimethoxybenzene and 4-*tert*-butyl-1, 2-dimethoxybenzene as redox shuttles in $LiFePO_4$ -based Li-ion cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(7): 1497-1501.
- [14] WANG R L, MOSHURCHAK L M, LAMANNA W M, *et al.* A combined computational/experimental study on tertbutyl- and methoxy-substituted benzene derivatives as redox shuttles for lithium-ion cells [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2008, 155(1): A66-A73.
- [15] MOSHURCHAK L M, BUHRMESTER C, DAHN J R. Triphenylamines as a class of redox shuttle molecules for the overcharge protection of lithium-ion cells [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2008, 155(2): A129-A131.
- [16] MOSHURCHAK L M, LAMANNA W M, BULINSKI M, *et al.* High-potential redox shuttle for use in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2009, 156 (4): A309-A312.
- [17] ZHANG L, ZHANG Z, REDFERN P C, *et al.* Molecular engineering towards safer lithium-ion batteries: A highly stable and compatible redox shuttle for overcharge protection [J]. *Energy Environmental Science*, 2012, 5(8): 8204-8207.
- [18] VOLLMER J M, CURTISS L A, VISSERS D R, *et al.* Reduction mechanisms of ethylene, propylene, and vinylene carbonates: A quantum chemical study [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2004, 151 (1): A178-A183.
- [19] CHEN Z, AMINE K. Degradation pathway of 2, 5-di-*tert*-butyl-1, 4-dimethoxybenzene at high potential [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 453-458.
- [20] CHEN Z, QIN Y, AMINE K. Redox shuttles for safer lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(24): 5605-5613.
- [21] BECKE A D. Density-functional thermochemistry: III. The role of exact exchange [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [22] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the collocation correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review*, 1998, B37(2): 785-789.
- [23] WANG R L, DAHN J R. Computational estimates of stability of redox shuttle additives for Li-ion cells [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2006, 153(10): A1922-A1928.
- [24] CHEN J H, HE L M, WANG R L. Correlation between the stability of redox shuttles in Li ion cells and the reactivity defined by the binding energy of redox shuttle cations with ethyl radical [J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2012, 159(10): A1636-A1645.