锂离子二次电池电解质的研究动态

戴纪翠，滕祥国，马培华
（中国科学院青海盐湖研究所，青海 西宁 810008）

摘要：简要介绍了锂离子电池和其电解质的发展概况，并重点介绍了锂离子电池电解质的分类以及各自的性能特点，展望了锂离子电池电解质的发展前景。

关键词：锂离子电池；电解质；六氟磷酸锂；聚合物
中图分类号：TM911 文献标识码：A 文章编号：1008－858X(2003)02－0066－05

0 前言

锂离子电池的研究始于20世纪80年代，1990年日本Nagoura等人研制出以石油焦为负极、$LiCoO_2$为正极的锂离子二次电池。同年Moly和Sony两大电池公司推出以碳为负极的锂离子电池[1]。1991年，日本索尼能源技术公司与电池部联合开发了一种以糖醇热解碳(PFA)为负极的锂离子电池。日本是名副其实的锂离子电池研究的中心，一直在此领域处于垄断地位。以1995年为例，全世界锂离子电池市场规模已扩大到385亿日元，而日本就已经达到339亿日元，占88.06%。直到近年来，这种垄断才被打破。而我国在这方面的研究是在近年才蓬勃开展起来的[2]。

锂离子电池由于工作电压高(3.6V，是Ni－Cd，Ni－H电池的3倍)，体积小(比Ni－Cd小30%)，质量轻(比Ni－H电池轻50%)，比能量高(140Wh·kg^{-1}，是Ni－Cd电池的2～3倍)，无记忆效应，无污染，自放电小，循环寿命长，是21世纪发展的理想能源[3]。因此，对锂离子二次电池的研究，成为当今科研领域的最热点之一。对锂离子电池的正、负极方面的论述已有很多，而对锂离子电池的电解质方面的评论却很少。但电池的电解质是电池的一个重要组成部分[4]，对电池的性能有很大的影响。本文将对这方面进行着重论述。

1 锂离子电池电解质的分类

电池电解质是电池的一个重要组成部分。锂离子电池电解质一般分为液体、固体和熔融盐电解质三大类。

1.1 液体电解质

电化学稳定性好、无污染、造价低的锂盐电解质试剂，是优良锂离子电池电解液的基本保证之一。目前锂离子电池的电解液一般采用锂盐溶解于有机溶剂中所构成。虽然有机溶剂和锂盐的种类很多，但真正能用于锂离子电池的却很有限，一般作为实用锂离子电池的有机电解液应该具备以下性能：①离子电导率高，一般应达到10^{-3}～2×10^{-3}S·cm^{-1}；锂离子迁移数应接近于1；②电化学稳定的电位范围宽；必须有0～5V的电化学稳定窗口；③热稳定性好，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

收稿日期：2003-12-03
作者简介：戴纪翠(1977－)，女，硕士研究生，主要从事锂离子电池电解质的研究。
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

能够生物降解等。

在锂离子电池中导电盐的选择也是决定电解液性能的一个重要因素。电解质锂盐种类很多, 实验室常用的试剂有: $LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAlCl_4$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$[5]。

它们的电化学稳定性顺序为:

$LiClO_4 > LiAsF_6$, $LiPF_6 > LiBF_4 > LiCF_3SO_3 > LiAlCl_4$

电导率为: $LiAsF_6 \geqslant LiPF_6 > LiClO_4 > LiBF_4$

耐氧化性: $LiAsF_6 \geqslant LiPF_6 \geqslant LiBF_4 > LiClO_4$

其中 $LiClO_4$ 的阴离子由于氧化性太强, 安全性差, 故而生产中不宜使用; $LiAsF_6$ 对碳负极电化学性能最好, 曾经用于锂离子蓄电池的产业化, 但环境污染严重。目前主要使用的锂盐是 $LiPF_6$。一般将其溶解在非质子性溶剂, 如碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、乙二醇二甲醚(DME)、碳酸二甲酯(DMC)、四氢呋喃(THF)等。电解质锂盐常用溶剂的物理性质见表 1。

表 1　主要溶剂的物理性质

Table 1　Physical properties of main solvents

溶　剂	介电常数 ε/(F/m)	粘度 μ/(Pa·s)	熔点 t/℃	沸点 t/℃	密度 ρ/(g·cm^{-3})
碳酸乙烯酯	90	2.4	37	238	1.38
碳酸丙烯酯	65	2.5	−49	242	1.19
碳酸丁烯酯	53	3.2	−53	240	1.13
γ−丁内酯	42	1.7	−44	204	1.13
四氢呋喃	7.4	0.46	−109	66	0.888
二甲基四氢呋喃	6.2	0.47	−138	80	0.854
二甲氧基乙烷	7.2	0.46	−58	84	0.851
碳酸二甲酯	3.1	0.59	3	90	1.07
碳酸乙基甲酯	2.9	0.65	−55	108	——
碳酸二乙酯	2.8	0.75	−43	126	0.975

由表可见, 这些溶剂都具有一定的亲质子特性, 可以有效地配合 Li^+, 对锂盐电解质具有一定的溶解性。实际生产中为了改善性能常采用混合有机溶剂[6]。选择混合溶剂的基本出发点是借助不同的溶剂体系, 解决电解液中制约电极性能的两对矛盾。一是在首次充电过程中, 保证负极在较高的电极电位下建立 SEI 膜[7−8], 阻止溶剂共插与降低电解液活性, 增加电极循环寿命和保证电池安全性之间的矛盾。所谓 SEI 膜是指电解质在充电时发生氧化还原反应, 产物在电极表面形成一层钝化膜, 一般将这种钝化膜描述成固体电解质界面电子绝缘层。因为这种膜在电解液与溶剂的界面处, 像固体电解质一样, 它对电子是绝缘的。但允许离子通过, 常称这种膜为 SEI 膜(Solid Electrolyte Interphase)。第二对矛盾是降低体系粘度、增大 Li^+ 迁移速率与保证溶剂较高的介电常数、削弱阴阳离子间相互作用, 实现电解液中的导电离子的高浓度之间的矛盾, 从而提高电解液的电导率并降低电导率的表观活化能, 提高电极的高倍率充放电性能[7]。一般将它溶于 EC 和 DMC 的混合溶剂中, EC+DMC 的配比以 3:7 或 8:2 时, 溶剂对碳电极的相容性较好。电解质浓度为 1 mol/L[7]。

研究发现, 在电解质溶液中加入某些添加剂如无机小分子物质(CO_2、N_2O、CO 等)及多硫化物、冠醚(12−冠−4)等[9−13], 对锂离子电池的容量将产生很大的影响。不同的添加剂使用的目的也各不相同。CO_2、SO_2 等主要用于改善电极 SEI 膜形成电位和化学组成, 阻止溶剂与锂离子共嵌和电解质反应, 保持容量的稳定性; NH_3 和一些低分子量胺类用以优先溶剂化 Li^+, 减小 Li^+ 溶剂化半径, 显著提高电导率; 冠醚类、穴状配体可以有效地配合阳离子增加电解质解离度, 减小 Li^+ 与溶剂分子间的相互作用, 因为冠醚等的螯合能力强于溶剂, 使溶剂与锂离子共嵌受阻; 芳香族化合物如苯、异丙苯、甲苯和卤代烃类活性小、粘度低, 且卤代烃无闪

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

燃点,少量使用可以降低电解液粘度同时增大电池的安全性。

另一方面,溶剂的选用与所用的负极材料的类型有关。对于焦炭类型碳负极宜采用碳酸丙烯酯体系的溶剂。如 $LiClO_4$ 溶于 PC+DME,或 PC+EC;$LiAsF_6$ 或 $LiPF_6$ 溶于 PC+DMC;对于石墨类型的负极则宜采用碳酸乙烯酯体系的溶剂。如 $LiClO_4$ 溶于 EC+DEC,$LiPF_6$ 溶于 EC+DEC 或 EC+DMC 的混合溶剂中,采用这样的电解质溶液才能得到较高的比能量[6]。1~2 mol/L 的 $LiPF_6$/EC+DMC 是目前公认的最佳电解液[7]。

1.2 聚合物电解质

以聚合物电解质代替有机电解质来装配塑料锂离子电池是锂离子电池的一个重要进步,其主要优点是高能量与长寿命相结合,具有高的可靠性和加工性,可以作成全塑结构[15-16]。聚合物电解质实际上是将液态有机电解质吸附在一种聚合物基质上。聚合物电解质电池不仅具有液态锂离子电池的优良性能,而且可以制成任意形状和尺寸的电池,并可制成厚度仅为 1mm 的极薄电池。聚合物电解质可分为聚合物固体电解质、聚合物干态电解质、凝胶电解质和微孔型电解质。

1.2.1 聚合物固体电解质

1973 年,Wright 等首次发现了聚氧乙烯(PEO)与碱金属盐配位具有离子导电性[17],1979 年 Armand 提出 PEO/碱金属盐配合物作为带有碱金属电极的新型可充电池的离子导体[18],使得聚合物电解质的研究进入了一个崭新的阶段。用于锂离子电池的聚合物电解质必须满足以下的要求:①具有在室温时接近或超过 10~3S/m 的电导率;②在电解质体系中锂离子迁移数量(t_+)接近于 1;③电解质应与电极材料有良好的化学相容性,不发生化学反应,并有一定的电化学稳定性;④应有一定的机械强度,以方便大规模生产[19]。它的优点是:

①有良好的粘弹性、挠曲性和耐冲性,适应电池充放电过程中电极的体积变化,可解决无机固体电解质存在的与电极接触不良的问题。

②易于加工,用浇涛、模压等比较简易的成型方法制成大面积的均质薄膜;

③聚合物的低模量,保证了充放电过程中电解质膜能承受压力的变化,不会因破裂而造成电池短路;

④密度低,可使电池的重量减少;

⑤一般说来其原料丰富、价格便宜,故可降低电池的成本;

⑥可对聚合物进行分子设计,改变其分子结构,也可进行材料设计,以满足各种各样的特殊要求[19]。

聚合物固体电解质包括好多种,从化学角度可以分为三大类:含氧,含氟和含氮聚合物。到目前为止,人们研究最多的是含氧聚合物电解质。从物理形态分,聚合物电解质也分为三类:干态、凝胶态和微孔态聚合物电解质。如表 2 是固态聚合物锂离子电池的基本组成。

表 2 固态聚合物锂离子电池的基本组成

Table 2 Basic constitutes of solid polymer lithium-ion batteries

项目	负极	正极	固体电解质	盐的负离子
内容	碱金属,碱金属化合物,碱金属合金,碱金属层间化合物	碱金属氧化物	含有氧、氮等杂原子的高分子与离子化合物的固体溶液	I^-,SCN^-,ClO_4^- BF_4^-,PF_6^-,AsF_6^- $CF_3SO_3^-$,$CF_3CO_2^-$

1.2.2 聚合物干态电解质

干态聚合物电解质是真正意义上的聚合物固体电解质,其中不含任何低分子液体,是研究最早的一类聚合物电解质,实际上是锂盐和聚合物的复合物。最简单的方法是将锂盐与符合上述要求的聚合物直接混合加热,熔融后制成一定厚度的膜片,也可采用其他方法成膜。其技术关键是抑制聚合物的结晶和降低其玻璃化

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

温度。

1.2.3　凝胶聚合物电解质

凝胶聚合物电解质实际上是一种增塑体系, 与软聚氯乙烯相仿, 所以也可归属于聚合物固体电解质。它是当前研究最广泛的一类聚合物电解质, 应用前景看好。加入增塑剂, 可以降低凝胶聚合物电解质的玻璃化温度, 增大阳离子的溶解度, 增强聚合物的活动能力, 提高阳离子的迁移数; 缺点是会降低凝胶聚合物电解质的机械强度。

1.2.4　微孔型聚合物电解质

近几年, 微孔型聚合物是人们最关注的一类聚合物电解质, 它们在电导率方面与液体电解质十分接近, 在膜片强度方面又与聚合物多孔膜相当, 有利于简化电池的装配工艺、设计新型电池外形和降低成本, 所以很受开发商的重视。近年研究较多的是聚偏氟乙烯或与之相关的共聚物。方法是先制成孔径约为 0.5 ~ 1 μm、孔隙率为 70% ~ 80% 的微孔膜, 再将其在含锂的电解质溶液中浸泡一段时间, 取出即成。用这种聚合物电解质制成的锂离子电池具有很好的比容量和与通常的锂离子电池类似的容量变化特性[20]。

2　锂离子电池电解质的发展前景

虽然 1 ~ 2mol/L 的 $LiPF_6$/EC+DMC 是目前公认的锂离子电池的最佳电解液, 但由于 $LiPF_6$ 制备相当复杂, 价格昂贵, 因此寻找低成本的适用电解质仍然是一个十分重要的课题。另外关于电解质溶液还存在着以下几个突出的问题:

①碳负极与电解质溶液的相容性;

②随着电压的升高, 电解质溶液分解产生气体, 使内压增大, 导致电池灾难性的破坏;

③升高电池工作温度时溶剂的抗氧化能力较低。

所以目前液体电解质的研究方向无非是: 寻找合适的溶剂, 改变电解质的成分和组成以提高电解质的电导率和改善电解质与碳负极的界面稳定性质; 合成新的导电锂盐; 制备添加剂以改善 SEI 膜的性能或增大原有导电锂盐的电导率[21]。

当今, 锂离子电池正朝着轻量、高能、超薄的方向发展, 而采用聚合物作电解质材料的研究成为重要的方向。可以预计, 21 世纪将是复合高分子材料作为主要能源载体的时代。新型锂离子电池的研究已发展成为包括材料科学、能源科学、电化学和高分子科学等多学科交叉的研究领域, 作为聚合物电解质因具有良好的化学、电化学稳定性和粘弹性、加工性, 无电解液的渗漏问题, 并可作成任意形状。未来对锂离子聚合物电池的研究将主要集中在对聚合物电解质的新材料的研究; 对聚合物电解质的结构和传输机理的研究和对高性能的电池组装研究[22]。聚合物电解质因其更能满足便携式电子产品日益微型化的要求而成为锂离子聚合物电解质电池研究的热点和锂离子电池的一个重要分支。

参考文献:

[1] 郭炳琨, 徐徽, 等. 锂离子电池[M]. 中南大学出版社, 2002: 1-3.

[2] 任泽民. 国内外锂二次电池进展[J]. 电源技术, 1992(3): 10-11.

[3] 郭炳琨, 李新海, 等. 化学电源[M]. 中南工业大学出版社, 2000: 314-315.

[4] John R. Owen. [J]. Chemical Society Reviews, 1997, (26): 259-267.

[5] A. J. Singh. [J]. Journal of Applied Physics, 1965, 36(4), 1367-1370.

[6] 宋义顺. 化学电源工艺学[M]. 中国轻工业出版社, 1997, 255-264.

[7] Min Topics. Currend Trend in Li-ion Battery[J]. J. Techno. Japan, 1994, 27(3): 58-60.

[8] 徐仲榆, 郑洪河. 锂离子蓄电池负极/电解液相容性研究进展[J]. 电源技术, 2000, 24(3): 171-177.

[9] AURBACH D, MARKOVSHY B, LEVI M D, et al. New insights into the interaction between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries[J]. Journal of Power Sources, 1999, 81-82: 95-111.

[10] AURBARCH D, EIN-ELI Y, CHUSID O. The correlation between the surface chemistry and the performance of Li/carbon intercalation anodes for rechargeable "rocking chair" type batteries[J]. J. Electrochm Soc., 1994, 141: 603-610.

[11] AURBARCH D, ZABAN A, SHECHTER A. The study of electrolyte solutions based on ethylene and dimethyl carbonates for rechargeable batteries[J]. J. Electochem Soc., 1996, 143: 3809-3820.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

[12] EIN—ELI Y, THOMAS S R, KOCH V R, et al. New electrolyte system for Li—ion battery[J]. J Electrochem Soc., 1996, 143: 195-197.

[13] HERLEM G, FASHYS B. n—Butylamine as solvent for lithium salt electrolytes, structure and properties of concentrated solution[J]. Electrochim Acta, 1996, 26: 1161-1167.

[14] SHU Z X, MCMILLAN R S, MURRAY J J, et al. Effects of 12—crown—4 on the electrochemical intercalation of lithium into graphite[J]. J. Electrochem Soc, 1995, 140: 1746-1752.

[15] Wang Z X, Huang B Y, Wang S M, et al. Vibrational spectroscopic investigation of polyacrylonitrile—based electrolytes with a dimethylformamide plasticizer[J]. J. Electrochem Soc, 1977, 144: 44-52.

[16] Borghini M C, Mastragostino M, Zanelli A. Investigation on lithium/polymer electrolyteinterface for high performances lithium rechargeable batteries[J]. J. Power Sources, 1997, 68 (1): 52-58.

[17] FENTON D E, PARKER J M, WRIGHT P V. The Conductivity in PEO—based polymer Electrolytes [J]. Polymer, 1973, 14: 589-591.

[18] ARMAND M B, CHAVAGNO J B, DUCLOR M J, et al. Fast ion transport in solids[M]. Holland: Eds North Holland Publishing Co. 1979. 131-134.

[19] SONG J Y, WANG Y Y, WAN C C. [J]. Journal of Power Sources, 1999, 77: 183-197.

[20] 周啸. 锂离子电池用聚合物电解质研究进展[J]. 中国化工信息, 2001, (37): 17.

[21] 黄峰, 周运鸿. 锂离子合成电解质现状与发展[J]. 电池, 2001, 31(6): 290-293.

[22] 田春霞. 锂离子蓄电池固体聚合物电解质研究进展[J]. 电源技术, 2002, 26(3): 184-187.

Recent Advances Study on Electrolyte of Li—ion Battery

DAI Ji-cui, TENG Xiang-guo, MA Pei-hua

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining* 810008, *China*)

Abstract: Electrolyte is a very important part of Li—ion battery. The development of Li—ion battery and electrolyte were briefly described. Especially, the types and the respective properties of Li—ion electrolyte were stressed. The developing trend of Li—ion battery were also presented.

Key words: Li—ion battery; Electrolyte; Lithium hexafluorophosphate; Polymer

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk