

锂离子电池电解质材料研究进展

沙顺萍^{1,2}, 滕祥国^{1,2}, 李世友^{1,2}, 马培华¹

(1. 中科院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 锂离子二次电池电解液的研究日益受到研究者的重视。电解液作为锂离子二次电池的重要组成部分对电池性能影响较大。本文综述了目前国内外锂离子二次电池的发展状况。从优化电解质锂盐的种类、优化电解液有机溶剂、寻找新型添加剂三方面分析了如何改善和提高电解液性能。

关键词: 锂离子二次电池; 电解液; 电解质锂盐; 有机溶剂; 添加剂

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2005)03-0067-06

自20世纪90年代初期提出锂离子电池的概念和实现其商业化应用以来, 锂离子电池的基础研究和应用迅速成为国际电化学研究的热点之一。电解液、正负极材料是构成锂离子电池的三要素, 但是电解液的研究和开发远不如正负极材料受重视。实际上, 电解液的研究不但有助于对电化学原理的认识, 还有它的工业价值。首先, 通过对电解液体系的优化, 能够改善电极界面SEI膜(solid electrolyte interphase, 固体电解质相界面)的组成和电池性能, 增加电极的可逆容量, 延长循环寿命, 同时提高电解液的电导率, 减小极化, 提高电极高充放电性能。其次, 从生产成本角度看, 电解液一般占整个电池原料成本的20%~30%, 开发价格低廉、性能优越的电解液体系对降低锂离子电池的成本、提高市场竞争力具有较大的现实意义。

对电解液性能影响较大的主要是锂盐的选择、有机溶剂及添加剂的配置, 所以对电解液体系的优化可以以锂盐电解质的优化、溶剂的优化和添加剂的优化三方面着手, 下面对其进行

分析和概述。

1 优化锂盐电解质种类

性能优越的电解质锂盐应具有以下特点^[1-3]:

- (1) 易溶于有机溶剂, 易于解离, 以保证电解液有较好的电导率;
- (2) 具有较好的氧化稳定性;
- (3) 具有一定的还原稳定性, 还原产物有利于电极SEI膜性能的改善;
- (4) 具有较好的环境友好性, 分解产物对环境影响较小;
- (5) 易于制备和纯化, 价格较便宜。

目前开发的无机阴离子电解质锂盐有LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiClO₄等, 它们电导热稳定性、和耐氧化性次序如下:

电导率: LiAsF₆ ≥ LiPF₆ > LiClO₄ > LiBF₄

热稳定性: LiAsF₆ > LiBF₄ > LiPF₆

耐氧化性: LiAsF₆ ≥ LiPF₆ ≥ LiBF₄ > LiClO₄

高氯酸锂(LiClO₄)是研究时间最长的锂

盐,制成的电解液电导率和电化学稳定性良好。不过 LiClO_4 是一种强氧化剂,容易引起电池爆炸,安全性差,只在实验室使用,工业上使用较少;四氟硼酸锂(LiBF_4)价格便宜,但它的氧化电位相对较低,对电池的循环寿命不利;六氟砷酸锂(LiAsF_6)对碳负极电化学性能最好,易纯化且处置时不会发生分解,曾经用于锂离子蓄电池的产业化,但环境污染严重,因此其应用受到限制;六氟磷酸锂(LiPF_6)是目前应用范围最广的锂盐。氟原子半径小电负性小, PF_6^- 半径适当,具有良好的离子电导率和电化学稳定性,而且废弃电池处理简单,对生态环境影响小,其缺点是抗热性和抗水解性较差, $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 附近便有少量分解成 $\text{LiF}^{[3]}$,但通过适当的处理,能够避其分解引起的电解液聚合,所以它仍然在商业化的锂离子电池中获得了广泛的应用。

由于各种锂盐都存在不足,各国研究者仍在不断研究寻找综合性能更好的锂盐。目前对锂盐的研究一方面是对 LiPF_6 进行改性;Kita^[4] 等研究了 $\text{LiPF}_{6-n}(\text{CF}_3)_n$ ($n=1, 2, 3$) 锂盐,对于这类氟烷基磷酸锂,可以认为 LiPF_6 分子中的 n 个氟原子被 n 个全氟甲基取代后的产物,由于分子中引入了 n 个吸电子的全氟甲基,使得分子中的 $\text{P}-\text{F}$ 键更稳定。同 LiPF_6 相比,它具有以下特点:(1) 其电化学稳定性和在有机溶剂中的溶解度强,易电解,电导率与 LiPF_6 相似;(2) 对水的稳定性和制成锂离子二次电池的放电能力均优于 LiPF_6 ,氟原子数目越多越不易水解,尤其是纯的全氟物质;(3) 产品热稳定性能较好,不论是在固态中保存还是以溶液形式存在都不易分解;(4) 制备工艺简单、易行。Schmidt^[5] 等则研究了 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 发现,它具有较强的抗水解能力和与 LiPF_6 相近的氧化稳定性,电导率略小于 LiPF_6 ,循环效率优于 LiPF_6 。Merk 公司研制出了 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ^[6],其电解液的电化学稳定性和离子导电性方面和 LiPF_6 相似。但它的制备简单,不易水解,闪点高,理论上较 LiPF_6 易生产应用,相信此类氟烷基磷酸锂会得到进一步的研究。

另一方面是寻找能替代 LiPF_6 的新型锂盐。研究较多的是 LiCF_3SO_3 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ^[7-8]

等类似化合物,这类导电锂盐的稳定性好,离子半径大,具有相当高的离子电导率。只是这类电解液腐蚀铝,发现铝电极表面钝化很差,因此这类盐不能用于以铝作阴极集流体的锂离子电池。Fusaji kita^[9] 等报道了 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 和 $\text{LiN}(\text{CHOSO}_2)(\text{CF}_3)_2$ 具有高的电化学稳定性和电导率,而且在电压达 4.8V 的情况下,对铝集流体也没有腐蚀作用。Wang^[10] 等报道了 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 的电解液体系不仅具有在高压下的氧化稳定性、合适的沸点,而且具有较好的热稳定性及非常好的锂循环效率。表 1 给出了各种含氟锂盐的电导率^[11]。Sasaki^[12, 13] 等合成研究了一系列螯合硼酸锂盐,如 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ (简称 LBBB)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2)_2]$ (简称 LBNB)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{OH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)]$ (简称 LBPB)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})_2]$ (简称 LBSB) 等具有较好的热稳定性和电化学稳定性,而且它们的混合电解液体系具有超过 90% 的循环效率。二草酸合硼酸锂(LiBOB)^[14] 代替 LiPF_6 ,电解液稳定性增强,电池循环性能明显改善。

表 1 各种新型锂盐电解液体系电导率

Table 1 Conductivity of several new-type electrolyte solutions

锂盐	电导率/(ms/cm)	分子量
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$	0.4	120
$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$	0.8	215
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$	2.3	156
$(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{NLi}$	4.0	287
$(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$	3.5	437
$(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$	3.0	347
$(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_3)$	3.2	637
$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{NLi}$	3.0	347
$(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{NLi}$	3.0	447
$(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{NLi}$	2.9	411
$[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2]_2\text{NLi}$	3.1	483
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$	3.6	418
LiPF_6	4.4	152

注: PC+ DME(体积比 1:1) 锂盐浓度 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (25°C)

2 优化电解液的溶剂体系

锂离子二次电池对电解液溶剂有以下几点要求:

- (1) 电解质锂盐在溶剂中要有足够的溶解度和良好的离子解离度, 保证电解液体系有较高的电导率;
- (2) 在循环过程中, 溶剂分子和导电盐阴离子的还原分解产物能快速形成规整稳定的钝化膜 SEI;
- (3) 溶剂和导电盐要具有良好的电化学稳定性和良好的对电极的化学稳定性;
- (4) 在较宽的工作范围(如温度范围、电压范围等) 中使用, 至少保证在 $-40 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间保证液态;
- (5) 安全性好, 无闪燃点或闪燃点高;
- (6) 无污染或环境污染小。

溶剂是电解液的主体成分, 溶剂的许多性能参数与电解液的性能优劣密切相关, 单从溶剂的角度, 溶剂必须是非质子溶剂以保证足够的电化学稳定性和不与锂发生反应。极性溶剂有利于锂盐溶解。溶剂的熔点和沸点决定了电池工作温度范围, 一般要求高的沸点、低的熔点, 介电常数和偶极距决定了锂盐在其中的溶解度, 粘度决定着 Li^{+} 在电解液中的流动性, 闪

燃点与电池安全性密切相关, 施主数和受主数则分别表示了溶剂分子—阳离子和溶剂分子—阴离子之间作用力的大小, 一般绝对值越大越有利于锂盐的解离。表 2 列出了几种常用有机溶剂的物理化学性质参数。由表可以看出, 没有任何一种溶剂可同时满足上述优良的电解液的多种基本要求, 各自都有一定的优点, 同时又不可避免地存在不足之处, 而使用混合溶剂, 实现扬长避短是优化电解液组成、提高其电池性能的重要途径。例如, 在 PC 中加入 DME^[13] 可降低电解液的粘度, 增大电解液的质量摩尔浓度, 减小 Li^{+} 的 Stokes 半径, 电解液的电导率在较大组成范围内得到显著提高, 以至在 DME 含量达 70% 时亦可获得较高的电导率, 而且在低温下亦能保证电解液的高电导率。表 3 列出了溶有锂盐的有机溶剂的电导率和粘度。可以看出, 在高介电常数、高粘度、强极性的溶剂 EC、PC 中加入低分子量小分子体积、低粘度的共溶剂 DEC、DMC 等, 最大限度地提高了电解液的电导率。对正极和负极匹配适宜的电化学稳定性好的电解液, 能够保持正、负极的稳定, 从而优化和提高了电池的容量和循环性能。表 4 为以 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ 为正极材料进行测试所得到的部分结果。此外锂离子电池还应有好的热稳定性、安全性能、低温性能等, 这些都可以通过研究和选择合适且性能好的电解液进行解决。

表 2 锂离子二次电池用的有机溶剂及其在 25℃时的物理性质
Table 2 Organic solvents used in Li-ion rechargeable batteries and their physical properties at 25℃

溶剂	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	沸点 / $^{\circ}\text{C}$	介电常数 ϵ_r	粘度 ($10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$)	密度 /($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	偶极 / μm	施主数	受主数	闪点 / $^{\circ}\text{C}$
碳酸乙烯酯(EC)	40	248	89.6	18.5	1.38	4.8	16.4	—	160
碳酸丙烯酯(PC)	-49	241	64.4	25.3	1.19	5.21	15.1	18.3	132
二甲亚砜(DMSO)	18.6	189	46.5	19.9	1.10	3.96	29.8	19.3	—
二甲基碳酸酯(DMC)	3	90	3.12	6.0	1.07	—	16	—	—
二乙基碳酸酯(DEC)	-43	127	2.82	7.5	0.97	—	14.6	—	—
甲乙基碳酸酯(EMC)	-55	—	2.4	0.65	1.007	—	—	—	—
二甲氧基乙烷(DME)	-58	83	7.2	0.455	0.866	1.07	20.0	—	-9
乙酸乙酯(EA)	-84	71.1	6.02	0.426	0.894	—	17.0	—	—
丙腈(AN)	-45	82	36.0	3.4	0.78	3.94	14.1	18.9	5

表 3 溶有锂盐的有机溶剂的电导率和粘度

Table 3 Conductivity and viscosity of lithium-ion battery electrolyte solutions

溶剂	电导率 γ $/(\text{ms}^\circ\text{cm}^{-1})$	粘度 η $/(\times 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s})$	电解质
EC	7.8	6.9	LiClO_4
PC	5.2	8.5	
BC	2.8	14.1	
EC+DME(50% vol)	16.5	2.2	
PC+DME(50% vol)	13.5	2.7	
BC+DME(50% vol)	10.6	3.0	
PC+DMM(50% vol)	7.9	3.3	
PC+DMP(50% vol)	10.3	2.9	LiPF_6
EC+DMC(50% vol)	11.6	—	
PC+EMC(50% vol)	8.8	—	
PC+DEC(50% vol)	7.4	—	

表 4 以 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ 为正极材料的锂离子电池在 EC/PC 为基体的混合电解液中进行循环性能测试的部分结果

Table 4 Comparisin of cycling perpmance of the $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ Li battery with different electrolyte solutions

电解质	循环效率/ %	电解质	循环效率/ %
PC—DMC/ LiPF_6	97	PC—DME/ LiClO_4	81
EC—DME/ LiPF_6	93	PC—DMC/ LiClO_4	92
EC—DEE/ LiPF_6	90	EC—DME/ LiClO_4	87
EC—DMC/ LiPF_6	98	EC—DEE/ LiClO_4	92
EC—DEC/ LiPF_6	92	EC—DMC/ LiClO_4	96

3 寻找新的电解液添加剂

在锂离子电池电解液中, 添加剂的用量一般不超过 5%(体积分数), 选择添加剂应遵循以下几个原则^[19]:

- (1) 较少的用量就能改善电池的一种甚至几种性能;
- (2) 对电池性能没有副作用, 不与构成电池的其他材料发生副反应;
- (3) 与有机电解液具有较好的相容性, 最好易于溶解于其中;
- (4) 价格相对较低, 无毒性或毒性较小。

目前, 添加剂的用途主要集中在改善电极 SEI 膜的形成及化学组成, 提高电解液的电导率, 控制电解液中的酸和水含量, 改善电池安全性能, 过充电保护几个方面。T.Osake 等^[17-19]曾报道在电解液中添加一些如 SO_2 、 CO_2 、 CO 等

小分子可促使以 Li_2CO_3 、 Li_2SO_3 为主要成分的 SEI 膜的形成并且能防止石墨的脱落, 改善锂离子电池的循环性能。添加 CO_2 后对石墨电极的影响如图 1 所示。

黄文煌等^[20]报道在 $\text{EC/DEC}/1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiClO}_4$ 中加入少量的苯甲醚可以有效提高锂离子电池的可逆容量和充放电效率, 降低可逆容量的衰减速率。12-冠-4 能明显改善碳负极在 PC、MF、THF 等溶剂基电解液中的电化学特性^[21, 22]。乙酰氨及其衍生物^[23]和含氮芳香杂环化合物如二氮杂苯与间二氮杂苯及其衍生物^[24]等具有相对较大的分子量可避免配体的共插对电极的破坏, 有机电解液中添加适量的这些化合物能够改善电池的比能量、循环效率等。H.S.Lee^[25]等也合成了一系列氟化硼酸盐作为 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}/\text{DME}$ 的添加剂, 该类化合物作为阴离子接受体可以提高一些锂盐(如 LiF 、 CF_3COOLi) 在电解液中的离解能力, 从而可以提

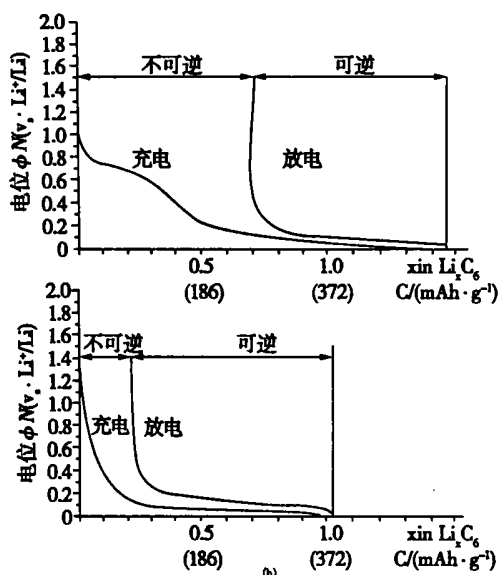


图1 CO_2 添加剂对石墨电极充放电曲线的影响

(a) 未加 CO_2 ; (b) 添加 CO_2

Fig 1 Charge/discharge curves without (a) and with (b) addition of CO_2

高电解液的电导率。A. M. Stux 等^[26] 将锂或钙的碳酸盐加入到电解液中, 与电解液中痕量的 HF 反应后, 阻止了 HF 对电极的破坏, 提高了电解液的稳定性。

4 结 语

近年来, 锂离子二次电池有机电解液的研究尤其是在混合溶剂的使用、新型电解质锂盐和新型有机溶剂的开发、添加剂的使用和开发这三方面进行了大量的研究工作, 研制出了很多实用化的锂离子二次电池电解液, 对锂离子二次电池的循环性能、安全性能等方面带来了突破。因此, 系统研究电解液的综合性能必将为锂离子电池工业化生产提供重要的理论基础, 并产生积极的指导作用。

参考文献:

- [1] 庄全超, 武山, 刘文元, 等. 锂离子电池有机电解液研究[J]. 电化学, 2001, 7(4): 403-412.
- [2] 李伟宏, 戴永年, 等. 锂离子二次电池有机电解液研究进展[J]. 化工时刊, 2004, 18(3): 1-4.
- [3] Dudley J T, Wilkinson D P, Thoms G, et al. Conductivity of

electrolytes for rechargeable lithium batteries [J]. J Power Sources, 1991, 35: 59-81.

- [4] Kita F, Sakata H, Kawakami A, et al. Electronic structures and electrochemical properties of LiPF_6 -n [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 581-583.
- [5] Schmidt M, Heider U, Kuehner A, et al. Lithium fluoroalkylphosphates: a new class of conducting salts for electrolytes for high-energy lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 557-560.
- [6] 郭爱红, 王凤花, 等. 一种新型的锂离子二次电池的电解质[J]. 天津化工, 2004, 18(3): 39-40.
- [7] Walker C W, Jr J D Cox, Salomon M. Conductivity and electrochemical stability of electrolytes contains organic solvent mixtures with lithium tris(trifluoromethanesulfonyl) methide [J]. J Electrochem Soc., 1995, 142(3): 80-82.
- [8] Masashi I, Hideaki K, Masayuki M, et al. $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ as an electrolytic salt for rechargeable lithium batteries with graphitized mesocarbon microbeads anodes [J]. J Power Sources, 1996, 62(2): 229-232.
- [9] Fusiji kita, Akira Kawakami, Jin Nie, et al. On the characteristic of electrolytes with new lithium imide salts [J]. J power Sources 2000, 68: 307-310.
- [10] Masashi I, Shi Q W, Yoshiharu M. Ionic association of lithium salts in propylene carbonate/1,2-dimethoxyethane mixed systems for lithium batteries [J]. J Power Sources, 1993, 45(2): 229-236.
- [11] Kita F, Kawakami A, Nie J, et al. On the characteristics of electrolytes with new lithium imide salts [J]. J power Source, 1997, 68: 307-310.
- [12] Yukio Sasaki, Satoshi Sekiya, Minoru Handa, et al. Lithium cycling efficiency of ternary solvent electrolytes with ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixture [J]. J power sources [J], 1999, 79: 91-96.
- [13] Handa M, Fukuda S, Sasaki Y. Use of a chelate complex with boron as a lithium salt for lithium battery electrolytes [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(9): 235-237.
- [14] Xu K, Zhang S, Jow T R, et al. LiBOB as salt for lithium-ion batteries: A possible solution for high temperature operation [J]. J Electrochem Solid-State Lett. 2002, 5(1): A26-A29.
- [15] Matsude Y, Nakushima H, Morita M, et al. Behaviour of some ion in mixed organic electrolytes of high energy density batteries [J]. J Electrochem Soc, 1981, 128: 2552-2556.
- [16] 庄全超, 武山, 刘文元, 等. 锂离子蓄电池有机电解液添加剂 [J]. 电源技术, 2002, 26(5): 393-396.
- [17] Osaka T, Momma T, Tajima T, et al. Enhancement of lithium anode cyclability in propylene carbonate electrolyte by CO_2 and protective effect against H_2O impurity [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(4): 1057-1106.
- [18] Jee-Sun S, Chi-Hwan H, Un-Hoj, et al. Effect of additive on gas generation in lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2002,

- 109(1): 47–52.
- [19] Ein-Eli Y, Thomas S R, Koch V R. The role of SO_2 as an additive to organic Li^+ ion battery electrolytes[J] . J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1 159–1 165.
- [20] 黄文煌, 严玉顺, 万春荣, 等. 电解液添加剂对锂离子电池循环性能的影响[J] . 电源技术, 2001, 25(2): 91–93.
- [21] Aubard D, Ein-Eli Y, Chusid O. The correlation between the surface chemistry and the performance of Li/carbon intercalation anode for rechargeable “rock-chair” type batteries[J] . J Electrochem Soc, 1994, 141: 603–610.
- [22] Shi Z X, Macmillan R S, et al. Effects of 12 crown 4 on the electrochemical intercalation of lithium into graphite[J] . J Electrochem Soc, 1993, 140: 101–103.
- [23] Horiuchi H, Tsutsumi M, Watanabe I, et al. Nonaqueous electrolyte for lithium secondary battery[P] . Japan: JP 10064584A, 1998–03–06.
- [24] Tsutsumi M, Horiuchi H, Watanabe I, et al. Electrolytic solution for lithium secondary battery and lithium secondary battery using the same[P] . Unit state: US 5731106. 1998–03–24.
- [25] Lee H S, Yang X Q, Sun X, et al. Synthesis of a new family of fluorinated boronate compounds as anion receptors and studies of their use as additives in lithium battery electrolytes[J] . J Power Source, 2001, 97–98: 566–569.
- [26] Stux A M, Barker T. Additives for inhibiting decomposition of lithium salts and electrolytes containing said additives[P] . Unit state: US 5707760, 1998–01–13.

Recent Progress of Organic Electrolytes in Lithium-ion Rechargeable Batteries

SHA Shun-ping^{1,2}, TENG Xiang-guo^{1,2}, LI Shi-you^{1,2}, MA Pei-hua¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: As an important part of the lithium-ion rechargeable battery, lithium-ion battery electrolytes were attached to great importance, which will influence battery performances. In this paper, progress in research on organic liquid electrolytes used in lithium-ion rechargeable batteries is reviewed. It is analysed in three aspects on how to improve the performance of organic liquid electrolytes, which are the optimization of new-type lithium salts, the optimization of and exploration of new-type additives.

Key words: Lithium-ion rechargeable battery; Organic liquid electrolytes; Lithium salts; Organic solvents; Additives.