

低温锂离子电池研究进展

金明钢^{1,2}, 赵新兵¹, 沈 焱², 董全峰³, 林祖赓³

(1.浙江大学 材料系, 浙江 杭州 310027;2.杭州万马高能量电池有限公司, 浙江 杭州 311300;

3.厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 综述了低温锂离子电池近几年的研究进展。对比分析了不同溶剂、电解质及添加剂对锂离子电池低温性能的影响及作用机理, 同时也讨论了低温环境中电极结构与表面反应对锂离子电池低温性能的影响。综合近年来的发展趋势, 指出了低温锂离子电池的发展方向。

关键词: 锂离子电池; 低温性能; 电解液

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-087X(2007)11-0930-04

Development progress of low-temperature lithium-ion batteries

JIN Ming-gang^{1,2}, ZHAO Xin-bing¹, SHEN Yao², DONG Quan-feng³, LIN Zu-geng³

(1.Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang 310027,China; 2.Hangzhou Wanma high energy battery Co. Ltd, Hangzhou Zhejiang 311300,China; 3.department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005,China)

Abstract: The development of low temperature lithium ion batteries in recent years was reviewed. The influence and its mechanism of different solvents, salts and additives of low temperature electrolyte were compared, the electrode structure and electrode surface reaction in low temperature environment were also discussed. Some directions of research on low temperature lithium batteries were presented according to recent developing trend.

Key words: lithium ion battery; low-temperature properties; electrolyte

锂离子电池因具有质量轻、比能量高及寿命长等优点, 一经市场化就广泛用于各种电子设备。其中, 聚合物锂离子电池还具有包装简单、电池的几何外形易于改变、超轻超薄及高安全性等优点^[1], 成为众多移动电子产品的首选电源。除民用电子产品外, 锂离子电池已逐渐替代传统的镉镍电池成为军用通信领域的主流电源, 也是新型通信电源发展的重点方向。军用通信产品对电池特性具有更严格的要求, 特别是要求在较低的温度下也能提供通信保障。在军用低温电源应用领域, 由于镉镍、氢镍等蓄电池采用水基电解液, 存在低温结冰的问题, 在-20℃环境下工作已十分困难, 更难以应用于-40℃以下的超低温环境。在特殊情况下甚至不得不借助体温来提高电池使用环境温度^[2]。目前, 在-40℃或以下温度环境下, 一般采用锂硫电池等一次电池产品。但锂硫电池存在明显的安全问题。同时, 一次电池只适合于在作战条件下大量使用, 对于和平时期的频繁训练应用场合, 更宜采用可重复使用的蓄电池。除通信电源外, 军用的移动UPS电源、信号电源以及小型动力设备驱动电源等也同样需要使用锂离子电池, 这些电源在野外工作时也同样有低温性能的要求。

收稿日期: 2007-04-24

基金项目: 浙江省技术创新项目资助(2007-50); 杭州市高技术产业化项目资助(2007-13)

作者简介: 金明钢(1968—), 男, 重庆市人, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为化学电源。

Biography: JIN Ming-gang (1968—), male, senior engineer, Ph D.

此外, 航天领域使用的储能装置也都需要较好的低温性能, 一般都要求能在-40℃左右环境下正常工作, 这都不可避免的用到高性能、宽温度使用范围的锂离子电池^[3]。我国正在实施的宇宙飞行、登月计划等太空探索工程, 也都需要使用高性能的储能电源, 特别是锂离子电池^[4]。所以, 开发低温放电性能优良的锂离子电池对于军事与航天事业的发展意义重大。对低温锂离子电池的研究与开发也是国内外的一个热点课题^[5-6]。美国在航天应用领域的低温锂离子电池研究开展较早^[7], NASA为火星登陆计划开发的低轨道(LEO)观察卫星用锂离子电池, 在太空低温环境中, 以40%DOD充放电循环, 寿命可达9000次, 具备较好的低温放电能力与循环稳定性。

一般认为, 影响锂离子电池低温性能的主要原因为电解液的低温导电能力、电极界面性能及电池活性材料中锂离子的扩散能力等。本文将重点针对这几个方面的研究进展进行介绍。

1 低温锂离子电池用电解液研究进展

由于电解液对锂离子电池的低温放电性能影响显著, 故在早期的低温锂离子电池研究中, 主要的研究方向集中在提高电解液的低温离子导电能力上面。

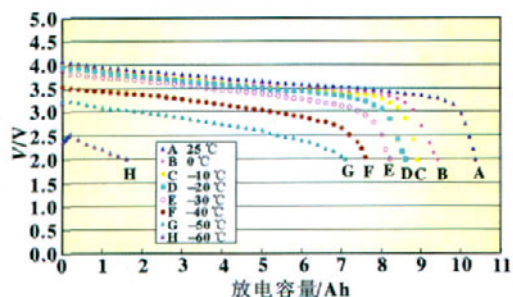
1.1 溶剂的研究

在超低温环境中, 电解液的导电能力显著下降。Zhang等^[8]采用数学模型方式讨论了不同温度下电解液的导电能力, 发现即使加入很低熔点的MA(乙酸甲酯)的LiPF₆/EC(碳酸乙烯酯)/DMC(碳酸二甲酯)溶液, 从常温降至-50℃, 其

电导率值也会下降近两个数量级。低温环境下,电解液导电能力下降的主要原因是部分溶剂的凝固,导致离子迁移困难。因此,提高电解液低温导电能力的关键在于消除溶剂低温凝固现象,这可通过加入低凝固点的小分子溶剂来解决。

采用低凝固点的小分子溶剂,会明显提高低温导电能力。当然采用小分子溶剂,常常会导致诸如腐蚀电极集流体、负极表面化成不良及电池循环寿命差等问题。后来的研究发现采用低凝固点、液相温度范围宽的溶剂碳酸甲乙酯(EMC)效果不错。Plichta等^[9]制备了三元溶剂低温电解液(LiPF₆/EC/DMC/EMC),可以在-40℃环境下正常工作。同时这种电解液对集流体金属铝的腐蚀较小,循环稳定性较好。EMC在提高电解液低温导电能力方面具有显著的作用。现在国内外主要的电解液生产企业已把这一组成的电解液当成标准通用的商业化锂离子电解液。但是这种通用的电解液其低温倍率放电不佳,而且在更低的温度(低于-50℃)环境中已不能放电。

采用多元溶剂组成的电解液是解决锂离子电池低温性能的另一个主要手段。较多的研究人员采用四元以上的溶剂组合来解决低温放电问题^[10-11]。研究表明,通过四元溶剂组合,在-60℃环境下也能小电流放电,如图1。另外,加入一些具有超低凝固点的溶剂也是一个有效解决电池低温性能的手段。Sergey等^[12]采用丙酸乙酯(EP)有效的改善了电池的低温性能;电解液中加入MA或EA也能获得较好的低温性能^[13]。MA与二甲氧基乙烷(DME)的组合也成功应用于低温锂电池中^[14]。但是,研究表明,小分子的MA由于活性较高,会引起副反应,从而导致循环寿命差,相比之下EP类的溶剂会更能兼顾低温性能与循环寿命。Herreyre^[15]等通过同时加入乙酸乙酯(EA)与丁酸甲酯(MB)来调节溶剂组成,提高了低温性



电池及电解液SAFT DD(9 Ah)锂离子单体/JPL电解液1.0 mol/L LiPF₆ EC+DEC+DMC+EMC(1:1:1:3)
充电:在室温下以0.900 A(C/10)恒流恒压到4.1 V,
截止电流0.090 A(C/100)
放电:在设定温度环境放置8 h以上,
以0.900 A(C/10)放电到2.0 V

图1 含1.0 mol/L LiPF₆ EC/DMC/DEC/EMC(1:1:1:3)电解液的电池在不同温度下0.1 C放电容量

Fig. 1 Discharge capacity of battery with electrolyte of 1.0 mol/L LiPF₆ EC/DMC/DEC/EMC(1:1:1:3) at 0.1 C rate for different temperatures

能,且循环性能也不错。现有商品化低温电解液也主要采用多元溶剂组合。但是,要解决锂离子电池的低温性能,不能只从溶剂方面努力,还需考虑电解质盐的作用。

1.2 低温电解质的研究

低温环境下,电解质盐的电化学活性反应阻抗大小会影响电解液的低温放电性能,这也是选择不同低温电解质盐的依据。可能由于电解质对低温性能的影响没有溶剂显著,所以相对溶剂研究而言,低温电解质研究要少一些。

Ein-Eli^[16]研究了低温下几种电解质盐的性能,测定了加入几种电解质的电池在-40℃环境下的导电能力,对比之下,LiAsF₆的低温放电性能不错,其主要机理是锂盐与溶剂MF先于EC在负极表面还原,形成了导电性能较好的界面。另一方面,可能是LiAsF₆的负离子半径较大,易离解,溶剂电导相对较高。

对双草酸硼酸锂(LiBOB)和LiBF₄及其类似电解质盐的研究是近年来对锂离子电池电解质盐研究的热点^[17]。研究表明,LiBF₄与LiBOB两种电解质盐,低温下具有更低的电化学活性阻抗R_a,同时也调节溶液的介电常数与粘度,故低温性能得以提高。Braja等^[18]研究了新的电解质双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI),结果表明,结合优化的溶剂比例,其电池可同时兼顾了低温性能与高温性能。

可见,电解质的低温反应活性大小也不是孤立的,仍需与合适的溶剂组成配合,才能发挥其低温放电性能。提高电解质盐离子的离解常数与反应活性是开发低温电解质的努力方向。

1.3 添加剂的研究

一些特殊的添加剂也广泛用于低温电解液,以改善电池的低温性能。刘伯等^[19]对比了不同厂家的相近溶剂组成的电解液,发现即使相同的溶剂与电解质盐组成,因采用不同的添加剂,在-30℃0.5 C条件下,电池放电时间会有1倍左右的差异。

近来较为常用的添加剂为碳酸亚乙烯酯(VC)。Smart等^[20]研究了VC添加剂加入电解液后低温性能改善的机理,指出少量VC加入后,负极界面导电性与稳定性的提高是获得优良低温性能的因素。丁磺酸内酯(BS)的应用会改善负极界面膜,形成薄而稳定的SEI膜,也能提高锂离子低温放电性能。Croce等^[21]采用纳米无机添加剂与聚合物电解质组合,改进了聚合物锂离子电池的低温性能。也有采用改性纤维素锂盐添加到凝胶聚合物电解质中,改进了电极界面性能,有效降低界面电阻,从而提高了电池的低温性能。

从本质上看,用于低温的添加剂多数是一些溶剂,它们和其它溶剂一样,在电池化成期间会参与电极表面反应,共同形成低阻抗的SEI膜,降低电化学反应阻抗,提高电池在低温环境下的放电性能。只不过它们所用的量较少,所以分类为添加剂。

2 低温锂离子电池电极研究

在低温环境中,锂离子在电极中的扩散能力起主要作用,这包括在大片电极相中的浓差扩散及活性材料颗粒中的固相扩散。特别是Plichta等^[22]通过锂离子电池的电导测试,电化学阻抗测试等试验,证明了锂离子在电极中的扩散能力在

较大程度上影响了电池的低温性能。Suresh 等^[23]对锂离子在不同温度下的电池阻抗进行更详细的研究,同时也用等效电路模型与动力学方程对不同温度下的电池阻抗进行分析,认为界面电化学反应阻抗在低温下显著增加是导致电池性能下降的原因。郑明森^[24]的研究表明,锂离子在阴极材料表面 SEI 膜中的扩散系数比活性材料固体内部的扩散系数小了约 3~4 个数量级,低温环境下界面扩散能力对锂离子电池低温性能的影响值得我们重视。Jiang Fan^[25]也对锂离子电池不同温度下的交流与直流阻抗进行了研究,认为低温下正极界面阻抗为主要的控制因素,而不是溶液电导;同时指出室温下的倍率性能与低温放电性能是一致的。Smart 等^[26]对 -40 温度环境下 MCMB/LiNiCoO₂ 体系中正负极极化进行了研究,观察了高电压、高电流情况下锂在电极表面的沉积现象,指出了电极反应活性下降,特别是负极反应活性下降是影响低温充放电性能的主要原因。

陈继涛等^[27]研究了 C/LiCoO₂ 系锂离子电池低温充放电性能,发现锂离子电池低温环境下 1 C 放电容量严重下降,充放电性能也较差,恒压充电时间明显延长,指出电池低温电化学性能变差,是低温条件下锂离子在正负极颗粒中固相扩散阻抗增大引起的。而同样也有人^[28]认为在低温环境下锂离子在负极的扩散系数下降更为明显,其影响超过界面电阻增加与电解液导电能力的下降。

陈建霞等^[29]研究了电极的厚度对电池低温放电性能的影响,他们通过减薄负极的厚度和提高负极的充电态容量可提高 MH-Ni 电池的低温性能。其实这也是目前解决锂离子电池低温性能较好的手段之一。

可见,要解决电池的低温放电性能,电极结构及界面反应也是一个需重视的方面。采用薄的电极、细的活性材料颗粒与较好的电极配方是比较有效的手段。

3 展望

在解决锂离子电池低温性能方面,尽管有不同的观点提出,但有些方面还是有共识的。提高电解液的低温电导是首先要解决的问题;其次是电极材料表面要形成薄而稳定的 SEI 膜,利于锂离子在低温下的电荷转移,再次是锂离子在所用电极材料中有较大的扩散系数。低温溶剂组合仍是今后研究的热点,但低温环境下电极表面反应是一个值得关注的问题。

需要引起注意的是,三个影响低温锂离子电池性能的因素共同制约其低温性能,在不同的条件下,每个因素都有可能变为主要的控制因素。其中,电解液的组成与电导是物理与化学热力学问题,较易控制,只要找到相应的溶剂与电解质材料即可实现;锂离子在活性材料内部的扩散系数大小也是与材料相关的问题,找到合适的材料即可解决;而材料表面的电化学反应则是反应动力学与界面传质动力学的问题,这与电解液的组成有关。所以,需重点研究的方面是电化学表面反应。

另外,从国外的发展趋势来看,优秀的锂离子电池不仅要求低温放电性能,还要求兼顾高温性能。如果电池的常温及高温性能差,同样会限制其应用。所以低温锂离子的研究不能只着眼于低温性能,还需考虑常温甚至高温性能,拓宽其温度

适应范围,才有更广泛的用途。其它方面,在开发空间电源用锂离子电池时,还必须考虑电池组的循环寿命,多并多串组合要求的一致性平衡,高倍率放电性能等。低温环境下高倍率放电能力大小也是对锂离子电池研发人员的一项挑战。

参考文献:

- [1] DIAS F B, PLOMP L, VELDHUIS J B J. Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries [J]. *J Power Sources*, 2000, 88:169.
- [2] 罗二平. 我军研发单兵高原增氧呼吸器提高驻藏部队战力[EB/OL]. [2006-03-19]. <http://jczs.sina.com.cn/2006-03-29/1514360526.html>.
- [3] SMART M C, RATNAKUMAR B V, CHIN K B, et al. Energy Conversion Engineering Conference, IECEC '02. 37th Intersociety[C]. Washington, DCUSA: IECEC, 2002.
- [4] 王东, 李国欣. 锂离子电池技术在航天领域的应用[J]. *上海航天*, 2000, 17(1):54.
- [5] OMAN H. New battery types for space vehicles[J]. *Aerospace and Electronic Systems Magazine*, 2002, 17(4):34.
- [6] SMART M, BUGGA R, WHITCANACK L, et al. 1st International Energy Conversion Engineering Conference[C]. Virginia: Portsmouth, 2003.
- [7] SMART M C, RATNAKUMAR B V, CHIN K B, et al. Energy Conversion Engineering Conference, IECEC '02. 37th Intersociety[C]. Virginia: Portsmouth, 2003.
- [8] ZHANG S, TSUBOI A, NAKATA H, et al. Database and models of electrolyte solutions for lithium ion battery[J]. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 584.
- [9] PLICHTA E J, BEHL W K. A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 88(2):192-196.
- [10] 肖利芬, 艾新平, 杨汉西, 等. 锂离子电池多元电解质溶液的电导行为研究[J]. *电池*, 2004, 34(4):270-272.
- [11] SMART M C, RATNAKUMAR B V, WHITCANACK L D, et al. Improved low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119-121: 349-358.
- [12] SERGEY V S, MIKHAIL Y K, YEVGENIY N T, et al. Performance of Li-ion cells with new electrolytes conceived for low-temperature applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 87: 112-117.
- [13] SMART M C, RATNAKUMAR B V, SURAMPUDI S. Battery Conference on Applications and Advances, 1999. The Fourteenth Annual Long Beach[C]. USA: CA, 1999.
- [14] RYUA H S, KIM K W, AHN B JH, et al. ECS Meeting Abstracts [C]. Cancun, Mexico: Electrochemistry Society, 2006.
- [15] HERREYRE S, HUCHET O, BARUSSCAU S. New Li-ion electrolytes for low temperature applications[J]. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 576.
- [16] EIN ELI Y, THOMAS S R, CHADHA R, et al. Li-ion battery electrolyte formulated for low-temperature applications[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(3):823.
- [17] ZHANG S, XU K, JOW T. Low-temperature performance of Li-ion cells with a LiBF₄-based [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2003, 7(3): 147.
- [18] BRAJA K M, AKSHAYA K P, ZHONG S, et al. New low temperature electrolytes with thermal runaway inhibition for lithium-ion rechargeable batteries [J]. *Journal of Power Sources*,

- 2006, 161:343.
- [19] 刘博文,王新东. 锂离子电池电解液的研究[J]. 电池, 2005, 35 (2): 87.
- [20] AURBACH D, GAMOLSKY K, MARKOVSKY B, et al. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2002,47: 1423-1439.
- [21] CROCE F, PERSI L, RONCI F, et al. Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology[J]. Solid State Ionics,2000,135(1-4):47-52.
- [22] PLICHTA E J, HENDRICKSON M R, THOMPSON G A, et al. Development of low temperature Li-ion electrolytes for NASA and DOD applications[J]. J Power Sources,2001, 94: 160-162.
- [23] SURESH P, SHUKLA A K, MUNICHANDRAIAH N. Temperature dependence studies of a.c. impedance of lithium-ion cells[J]. Journal of Applied Electrochemistry,2002, 32(3):267.
- [24] 郑明森.厦门大学博士论文[C].厦门:厦门大学,2005.
- [25] JIANG Fan. On the discharge capability and its limiting factors of commercial 18650 Li-ion cell at low temperatures[J]. Journal of Power Sources,2003, 117: 170-178.
- [26] SMART M C, RATNAKUMAR B V,WHITCANACK L, et al. Performance characteristics of lithium ion cells at low temperatures [J]. Aerospace and Electronic Systems Magazine, IEEE, 2002, 17(12):16-20.
- [27] 陈继涛,周恒辉,倪江锋,等. C/LiCoO₂ 锂离子电池低温充放电性能[J]. 电池, 2004,34 (2):90-92.
- [28] ZHANG S S, XU K, JOW T R. Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells[J]. Electrochimica Acta,2002, 48: 241-246.
- [29] 陈建霞,徐乃欣,夏保佳,等. MH-Ni 电池的低温性能及其改进 [J]. 电源技术,2001, 25(5): 350-353.



产品博览

超导电乙炔碳黑 DENKA BLACK(电池用途)

广告

DENKA BLACK 乙炔碳黑由日本 DENKA 公司生产,广泛用于干电池,锂电池及各类导电塑料、橡胶中。有(50%)压缩状和粒状两种现货供应。

特点:

高纯度、高结构、易分散、导电性好、高吸液性、不吸水(不用烘干,使用方便)、导热性好(易散热)。

用途:

- 1.干电池:可用于所有类型的干电池、短路电流高、高容量、寿命长。
- 2.锂电池:纯度高(金属铁含量低,安全性好)、导电性好,比表面积小(易分散)。
- 3.IC 封装、防静电材料、防爆盒等。

热熔封装树脂 Vyloshot

Vyloshot 是热熔成型聚酯树脂,具有低温低压成型的特点,在电池行业中用于电池的热熔封装(取代工程塑料外框架)。

特点:

- 1.低温(180~220)和低压(10~50kg/cm²)的条件下成型,不会对电池有损伤。
- 2.成型固化快,只有几秒钟(单组份,无溶剂)
- 3.耐低温到 -50 (聚酰胺热熔料只有 -20)
- 4.吸潮率只有聚酰胺热熔料的十分之一,从而保证了电池的绝缘性能
- 5.与聚酰胺热熔料相比,耐水解性好
- 6.耐化学性好(只有 MC 可溶解)
- 7.与 PVC、ABS 等材料的粘结性好

上海荣仲实业有限公司

公司地址:上海徐汇区漕溪北路 398 号汇智大厦 802 室

TEL:(86-21) 3368 8322

Http://www.mbchem.com

邮编:200030

FAX:(86-21) 3368 8328

E-Mail: info@mbchem.com

上海荣仲实业有限公司广州分公司

TEL:(86-20) 3888 9822

地址:广州天河区天河路 490 号壬丰大厦 2312A 室

FAX:(86-20) 3888 9855

E-Mail: xs.ding@mbchem.com