

锂离子电池有机电解液添加剂研究进展

许 杰, 王周成, 杨 勇
(厦门大学 化学化工学院 福建 厦门 361005)

摘要 锂离子电池有机电解液添加剂因其有用量少且功效大等特点日益引起人们的关注。根据作用功能, 添加剂主要可分为五大类: 过充电保护添加剂、SEI膜优化剂、阻燃添加剂、提高电解液导电率的添加剂、控制电解液中H₂O和HF含量的添加剂。综述了这些添加剂的研究现状, 阐述了各类添加剂的作用机理, 并对其研究方向进行了展望。

关键词 锂离子电池; 添加剂; 研究进展

中图分类号: TM 912.9 文献标识码: A 文章编号: 1002-087X(2008)11-0800-04

Research progress of the additives to organic electrolytes for secondary Li-ion batteries

XU Jie, WANG Zhou-cheng, YANG Yong
(Coll. Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: Electrolyte additives used in secondary Li-ion batteries were reviewed. According to their functions, the additives can be divided into 5 types, they are: overcharge protect additives, SEI film additives, anti-combustion additives, enhancing the conductivity of the electrolyte, additives for controlling the content of acid and water in the electrolyte. The research status of these additives were overviewed, functions and mechanisms of the additives were summarized and discussed.

Key words: secondary Li-ion batteries; additives; research progress

锂离子蓄电池开始研究于20世纪的70年代, 1990年被成功开发, 1991年即实现商品化使用。至今, 短短的十几年内, 锂离子蓄电池凭借其自放电小、比能量高、输出功率大、循环寿命长、无环境污染等优良特点得到了快速发展, 其在电子产品、交通工具、航空领域等方面的应用日益广泛^[1]。如今, 在科研及相关工作者的不懈努力下, 锂电池技术日臻完善, 对锂离子蓄电池的研究主要集中在三个方面: (1) 提高电池性能; (2) 降低成本; (3) 使用环境友好材料。

对液体锂离子蓄电池来说, 有机电解液在电池中扮演着重要的角色, 在寻求最佳有机溶剂的同时, 添加剂因其用量少, 几乎不增加成本而又能显著提高电池性能的特点引起了人们极大的关注。本文将对各种添加剂进行分类总结, 详细阐述各类添加剂的作用机理及研究现状。

1 添加剂的特点及分类

1.1 添加剂的特点

随着研究的不断进行, 添加剂的种类不断增加, 其使用范围也不断扩大。添加剂的用量一般不超过5%(体积分数), 有

以下几个特点: (1) 用量虽少, 但却能极大改善电池性能; (2) 不与电池材料发生副反应, 与有机溶剂有较好的相溶性; (3) 价格相对较低; (4) 无毒或毒性较小。

1.2 添加剂的分类

从结构上分, 添加剂可分为无机添加剂和有机添加剂; 从物理状态(在标准状况下)上分, 添加剂可分为气体添加剂、液体添加剂和固体添加剂; 而从作用功能上分, 主要可分为以下几类: (1) 过充电保护添加剂; (2) SEI膜优化剂; (3) 阻燃添加剂; (4) 提高电解液导电率的添加剂; (5) 控制电解液中H₂O和HF含量的添加剂。

2 各类添加剂的研究现状

按从作用功能上的分类, 对各类添加剂的概念、作用机理、研究概况等进行总结。

2.1 过充电保护添加剂

当锂离子蓄电池被过充电时, 电池电压将迅速升高, 负极会发生过多的锂沉积, 这将导致负极材料结构的破坏^[2], 而正极材料和有机电解液将发生氧化分解反应, 导致在极短时间内电池内部产生大量气体并放出大量的热量, 使得电池内压和温度迅速上升, 进而会引起电解液的燃烧甚至电池的爆炸。因此必须对锂离子蓄电池进行过充电保护, 提高其使用的安全性。传统的防过充方法是在电池的安全帽内安装PTC聚合

收稿日期: 2008-04-12

基金项目: 国家“973”项目(2007 CB 209702)资助

作者简介: 许杰(1983—), 女, 辽宁省人, 硕士生, 主要研究方向为锂离子蓄电池电解液添加剂。

Biography: XU Jie(1983—), female, candidate for master.

联系人: 王周成, zcwang@xmu.edu.cn

物开关、电流中断装置、防爆安全阀或通过外加专用的过充保护电路来防止电池的过充,但这种方法在一定程度上增加了电池的质量、体积、生产成本和复杂性。

近年来有关工作者将目光转向了电池内部过充保护的研究,即在有机电解液中,开发使用了过充电保护添加剂。按作用原理的不同,主要可分为电氧化聚合保护添加剂和氧化还原对保护添加剂。

电氧化聚合保护添加剂是指一类能在正极和电解液界面发生电氧化聚合反应的芳香类和杂环化合物等,至今对其作用机理仍存在一些争议。文献[3]认为添加剂在正极形成一层聚合物钝化膜,增加了电池的内阻,最后使得充电电流中断。文献[4]报道聚合反应生成的导电聚合物膜会穿透电池正负极间的隔膜,使正负极通过该聚合物膜连接起来,从而疏导了过充的电流。此外,在正极表面聚合反应生成的大量气体增加了电池的内压,会启动电流中断装置^[5]。当然,实际的作用机理与电池体系和所用的过充测试方法会有很大关系,但普遍认同的是前一种作用机理。

常见的聚合物单体为芳香类化合物,如苯及其衍生物,还有噻吩、吡咯等杂环化合物等。X.M.Feng等^[3]分别以甲苯、二甲苯、1,2,4-三甲苯和1,2,4,5-四甲苯为添加剂(质量分数5%)放入1 mol/L LiPF₆/(EC+DMC)(体积比1:1)中,比较发现,二甲苯电氧化聚合电压在4.5~4.75 V之间,防过充效果最好。文献[6]报道少量联苯(BP,0.1%~0.2%)的添加会防过充,且能提高正极材料的循环性能。胡传跃等^[7]发现环己基苯(CHB)的氧化电位是4.72 V,加入CHB后的电池容量保持率和电压平台效率几乎没有降低,是理想的添加剂。H. Lee等^[8]则把BP和CHB联用,效果更好。文献^[9]报道一些苯的衍生物(联苯和三联苯)和杂环化合物(咪唑,噻吩,N-甲基吡咯,3,4-二乙氧基噻吩)在电池的循环过程中会发生电氧化,若添加适量,会在正极表面形成一层可导电的薄膜,提高正极的循环性能。此外,LiBOB对电池的过充保护也有一定的作用^[10]。

氧化还原对保护添加剂的作用机理是:当电池达到充电截止电压或略高于该值时,添加剂在正极上氧化,氧化产物扩散到负极发生还原反应,还原产物再扩散回正极,周而复始,氧化还原对在正极和负极之间穿梭,释放了过量的电荷。理想的氧化还原对添加剂应满足以下要求:(1)在电池的工作电压范围内是电化学稳定的;(2)添加剂及其反应产物在电解液中必须是高度可溶的,且有较高的扩散速度;(3)氧化还原反应必须是高度可逆的;(4)添加剂要有合适的氧化电压,最好应略高于正极的正常充电终止电压,但一定要低于电解液的分解电压。迄今为止,被发现能发生可逆反应的有机物有上千种,想从其中找出合适的添加剂来,只有通过不断地试验,其工作量相当大,近年来,量子化学计算软件的发展加速了筛

选过程^[11]。

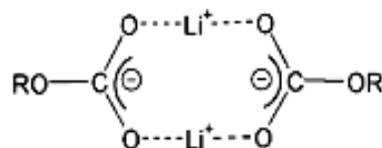
被研究过的此种添加剂有:Li-I₂、金属茂合物、芳醚族化合物、噻蒽及其衍生物、一些金属(Fe、Ru、Ir、Ce)配位的邻二氮杂菲和噻啉类等杂环化合物等。其中一些化合物如Li-I₂等的氧化电压较低,只适合于低工作电压的锂电池,一些芳香族及杂环化合物的氧化电压虽较合适,但缺点是它们在电解液中的溶解度及迁移速率很低。此中,芳醚族化合物因有较高的氧化电势和溶解度而受到人们极大关注。G.Dantsin等发现一种通式为Li₂B₁₂F_xH_{12-x}的化合物不仅可作电解质盐,其二价阴离子也能发生可逆的氧化还原反应,可作为高伏工作电池的过充保护添加剂。

2.2 SEI膜优化剂

在电池首次充放电过程中,部分有机电解液会在碳负极表面发生还原反应而分解,形成一不溶于电解液的钝化层(简称SEI膜)。在有机电解液中添加少量的某些物质,它们因比电解液的溶剂有较高的还原电势而优先发生反应,生成不溶于溶剂的固体产物而覆盖在负极表面上。因添加剂参与形成SEI膜,使膜层性能更加优异,我们便把这些物质称之为SEI膜优化剂。SEI膜优化剂对降低电池在首次充放电循环中不可逆容量损失和提高电池循环性能等作用起着不容忽视的作用。

按反应类型来分,SEI膜优化剂主要可分为三类:(1)物理吸附型,这类添加剂通过物理作用吸附在石墨表面的活性点上,抑制溶剂还原,如一些卤代物、烷类化合物等;(2)化学反应型,在首次充电时,这类添加剂与溶剂的还原反应中间体或产物发生化学反应,参与形成更加优良的SEI膜,如CO₂, Li₂CO₃,一些含氮化合物和含硼化合物等;(3)电化学反应型,在充电过程中,这类添加剂会消耗部分充电电荷,发生电化学反应,如碳酸亚乙烯酯(VC)、CS₂、亚硫酸乙烯酯(ES)等一些分子中含有双键的化合物。

大量研究表明,SEI膜的形成过程极为复杂,组分也很复杂,包括电解液在内,电极表面的结构形貌以及电池的充电电流密度等都对SEI膜的形成有影响。光谱学研究表明,SEI膜由无机物和有机物组成,包括碳酸锂、烷基碳酸锂、烷基氧锂及一些电解质盐的分解产物等。目前,人们普遍认为SEI膜中的有机成分越多,SEI膜越稳定。其原因主要是有机碳酸阴离子和锂离子共同作用形成了有机网状化合物。如下所示:



S. Komaba等^[12]发现电解液中含有Mn(II), Co(II), Ni(II)等离子,会降低石墨负极的电化学性能,而添加NaClO₄,则可提高负极的可逆容量和电池的循环性能。其原因是钠离子会

使负极表面的 SEI 膜结构改变,性能更加优良。在 PC 体系中添加螯合剂来阻止 PC 破坏石墨结构,但螯合物分子量大且有毒,其实际应用的可能性不大。J. Ufheil 等^[13]在 1 mol/L LiClO₄/GBL 体系中加入顺丁烯二酸酐(MA)作为添加剂,MA 在较高电位下还原而在石墨表面形成 SEI 膜,阻止了溶剂 GBL 的还原分解,石墨负极的循环可逆容量提高。文献[14]报道 VC 的添加减少了电解质盐分解产物(LiF 和 Li_xPF_y等)的生成量,生成以有机物为主的 SEI 膜,显著减少了碳负极上气体的生成,电解质盐分解减少,电池的不可逆容量就会降低。文献[15]发现,附着以溶剂还原产物为主的 SEI 膜的石墨负极比附着以电解质盐还原产物为主的 SEI 膜的石墨负极的热稳定性高。

近年来,一种新型的锂盐双草酸硼酸锂 [LiB(C₂O₄)₂LiBOB]以其具有良好的热稳定性和电化学稳定性等优良特点引起人们极大关注,如 LiBOB 中不含氟原子、磷酸基,甚至不含碳氢键,一般认为正是这些基团导致了锂盐的热稳定性差、腐蚀铝箔集流体和低电导率。且 LiBOB 的分解产物无毒,与 LiPF₆相比,有很好的环境友好性。但由于其成本较高,对水敏感等缺点,限制了其完全应用于锂电池的电解质盐^[16]。但研究发现, LiBOB 参与了 SEI 膜的形成,因此其作为电解液添加剂的前景被看好。Wenquan Lu^[17]等使用 0.7 mol/L LiBOB 作为电解质盐,以 EC/PC/DMC (1/1/3)为溶剂,NCM(含 10%过量锂的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂)为正极,MCMB 为负极组装成电池,55 °C 下循环 500 圈后发现,电池内部产生了大量气体,如甲烷、乙烯、丙烯、CO₂、CO、O₂等。而以 1.2 mol/L LiPF₆为电解质盐, LiBOB 为添加剂(质量含量 1%和 2%),电池则表现出了较好的循环性能,因 LiBOB 参与形成 SEI 膜,其界面阻抗也大大降低,且与没有添加剂相比,含 LiBOB 的电池在 60~170 °C 间的产热量也从 213 J/g 降到了 70 J/g。

2.3 阻燃添加剂

安全问题是锂电池应用在混合动力汽车和电动车上的主要障碍。因锂离子蓄电池用的有机溶剂多为有机易燃物,若使用不当,就会发生燃烧甚至爆炸。

阻燃添加剂的阻燃机理分为物理阻燃和化学阻燃两种,物理阻燃是指物质被烧焦,在液相-气相间形成一层隔绝层,阻止了燃烧过程;化学阻燃是指添加剂会促使气相中发生燃烧的反应链被中止。

目前,用于锂离子蓄电池电解液阻燃添加剂的化合物大多为有机磷化物、有机卤化物和磷-卤、磷-氮复合有机化合物。这些添加剂的特点是有较高的沸点、闪点,不易燃。如磷酸三甲酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、3-苯基磷酸酯(TPP)、3-丁基磷酸酯(TBP)、二氟乙酸甲酯(MFA)、二氟乙酸乙酯(EFA)、甲基氟代丁基醚(MFE)和六甲基磷腈(HMPN)等。由于含磷量较多,磷酸三甲酯有较好的阻燃效用,但是低压时其在石墨负极不稳定,易发生还原,同时,添加剂的加入亦会降低

电解液的离子导电率和电池的可逆性,因此 K. Xu 等人^[18]指出用烷基磷酸酯作为锂电池的阻燃添加剂是不切实际的,而部分氟代烷基磷酸酯会有较好的阻燃效果。

孙斌等^[19]研究了三(2,2,2-三氟乙基)亚磷酸酯(TTFP)作为电解液阻燃剂的阻燃性能和电化学稳定性。实验结果表明其阻燃性能良好。该文认为其阻燃原因是,TTFP 溶剂受热蒸发并以气相的形式进入火焰,在火焰中发生裂解后产生含磷的自由基,含磷自由基能够捕获碳酸酯溶剂燃烧链支化反应的主要活性成份氢自由基。由于氢自由基不足,碳酸酯溶剂燃烧链支化反应就会受到抑制从而使电解液的可燃性降低。显然,TTFP 在气相中的含量对电解液的可燃性有显著的影响。此外,TTFP 还能提高电池的循环性能和稳定 LiPF₆基电解液^[20]。

2.4 提高电解液电导率的添加剂

锂离子电导率的提高主要是靠促进支持电解质锂盐的溶解和电离。主要分为与锂离子发生作用型和与阴离子发生作用型两大类。

与锂离子作用型主要包括一些胺类和分子中含有两个氮原子以上的芳香杂环化合物以及冠醚和穴状化合物,一些低分子量的胺类化合物能够和锂离子发生强烈的配位作用,实现锂离子和有机溶剂的有效分离,减小溶剂化半径,从而显著提高电解液的电导率,改善电池的比能量和循环效率。而冠醚类等大分子化合物与锂离子间的强螯合作用虽能有效促进锂盐的溶解和电离,但它们与锂离子形成的螯合物的半径较大,导致锂离子在溶液中的迁移数降低,且会在一定程度上增加锂离子在电解液-电极界面上锂离子插入前的去溶剂化的活化能,这些不利因素及其高毒性都使得冠醚类化合物应用在锂电池中的可能性不大。

为了提高锂离子的迁移数,Zhang 等和 Lee 等分别提出了“阴离子接受体”的观点来选择接受盐的阴离子,即与阴离子作用型添加剂。Zhang 等设计合成了一系列硼类化合物,中心的硼原子显缺电子性,而 Lee 等^[21]合成了一系列线性和环状的氮杂醚类化合物,分子中的氮原子与一个较强的吸电子取代基相连,使得氮原子显缺电子性。这些显缺电子性的化合物易与锂盐的阴离子结合,达到促进锂盐溶解电离的作用。

2.5 控制电解液中 H₂O 和 HF 含量的添加剂

有机电解液中存在痕量的 H₂O 和 HF,对性能优良的 SEI 膜的形成具有一定作用,但如果含量过高,不仅导致 LiPF₆的分解,而且会破坏 SEI 膜^[22]。由于电解液在使用前,水和酸(HF)含量已被严格控制,因此这些杂质主要产生于充电过程中,尤其是偶尔的过充。Wang 等^[23]认为,溶剂首先与从正极中释放出的氧发生化学反应,生成 H₂O 和 CO₂,生成的 H₂O 进一步使 LiPF₆水解生成酸性产物,如 HF 和 POF₃。HF 也是正极材料(尤其是尖晶石 LiMn₂O₄)发生分解的主要原因。

A.M. Stux 等使用锂或钙的碳酸盐除掉电解液中的 HF,提高了电解液的稳定性。Al₂O₃、MgO、BaO 等也能与 HF 发生

反应,但速度较慢。一些酸酐类化合物虽然能较快地去除 HF,但却会生成破坏电池性能的其它酸性物质。

3 结语

锂电池电解液添加剂有很多种,每种添加剂对提高电池的性能都有一种或多种功能。添加剂的加入可使锂离子蓄电池用有机电解液体系的选择性大大增加,提高了电池的安全性和电化学性能。然而,大部分添加剂的使用都或多或少对电池有一些副作用。这就要求研究者对添加剂的作用机理有深刻的了解,对其使用进行严格控制,方能发挥添加剂的优良作用。目前,量子化学的快速发展帮助人们从理论上更深一步地认识了添加剂的作用机理,结合原位研究,相信人们将能更好地掌握添加剂体系,这有助于扩大锂电池的应用,对锂电池产业的发展有深远意义。

参考文献:

- [1] 吴宇平,戴晓兵,马军旗,等.锂离子蓄电池——应用与实践[M].北京:化学工业出版社,2004:373-385.
- [2] SPOTNITZ R, FRANKLIN J. Abuse behavior of high-power, lithium ion cells[J]. J Power Sources, 2003,113:81-100.
- [3] FENG X M, AI X P, YANG H X. Possible use of methylbenzenes as electrolyte additives for improving the overcharge tolerances of Li-ion batteries[J]. J Appl Electrochem, 2004,34:1199-1203.
- [4] XIAO L F, AI X P. Electrochemical behavior of biphenyl as polymerizable additive for overcharge protection of lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2004,49:4189-4196.
- [5] TOBISHIMA S, OGINO Y, WATANABE Y. Influence of electrolyte additives on safety and cycle life of rechargeable lithium cells[J]. J Appl Electrochem, 2003,33:143-150.
- [6] ABE K, TAKAYA T, YOSHITAKE H, et al. Functional electrolyte additives for improving the cyclability of cathode materials[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2004,7(12): A 462-A 465.
- [7] 胡传跃,李新海,王志兴,等.锂离子蓄电池电解液过充添加剂的行为[J].中国有色金属学报,2004,14(12):2125-2130.
- [8] LEE H, LEE J H, AHN S, et al. Co-use of cyclohexyl benzene and biphenyl for overcharge protection of lithium ion batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006,9(6): A 307-A 310.
- [9] ABE K, USHIGOE Y, YOSHITAKE H, et al. Functional electrolytes: Novel type additives for cathode materials providing high cycleability performance[J]. J Power Sources, 2006, 153(2): 328-335.
- [10] AMINE K, LIU J, BELHAROUAK I, et al. Advanced cathode materials for high-power applications[J]. J Power Sources, 2005,146: 111-115.
- [11] WANG R L, BUHRMESTER C, DAHN J R. Calculations of oxidation potentials of redox shuttle additives for Li-ion cells[J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(2):A 445-A 449.
- [12] KOMABA S, ITABASHI T, KAPLAN B, et al. Enhancement of Li-ion battery performance of graphite anode by sodium ion as an electrolyte additive[J]. Electrochemistry Communications, 2003,5(11):962-966.
- [13] UFHEIL J, BAERTSCH M C, WURSIG A, et al. Maleic anhydride as an additive to γ -butyrolactone solutions for Li-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2005, 50:1733-1738.
- [14] BUQA H, WURSIG A, VETTER J, et al. SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2006,153:385-390.
- [15] ANDERSSON A M, HERSTEDT M, BISHOP A G, et al. The influence of lithium salt on the interfacial reactions controlling the thermal stability of graphite anodes[J]. Electrochim Acta, 2002,47(12): 1885-1898.
- [16] 轩小鹏,赵扬,王键吉. LiBOB的结构、性质和在锂离子蓄电池中的应用[J]. 电源技术, 2006,30(11):943-946.
- [17] LU W Q, CHEN Z H, JOACHIN H, et al. Thermal and electrochemical characterization of MCMB/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ using LiBOB as an electrolyte additive[J]. J. Power Sources, 2007,163: 1074-1079.
- [18] XU K, ZHANG S S, ALLEN J L, et al. Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for li-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2003,150(2):A 170-A 175.
- [19] 孙斌,周震涛,夏信德. TTFP在锂离子蓄电池电解液中的阻燃性能[J]. 电源技术, 2005,29(9):586-590.
- [20] ZHANG S S, XU K, JOW T R. Tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite as a cosolvent for nonflammable electrolytes in Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2003,113(1):166-172.
- [21] LEE H S, SUN X, YANG X Q, et al. Synthesis of cyclic azaether compounds and studies of their use as anion receptors in non-aqueous lithium halide salts solution[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(1):9-14.
- [22] SHIRAIISHI S, KANAMURA K, TAKEHARA Z. Surface condition changes in lithium metal deposited in nonaqueous electrolyte containing hf by dissolution-deposition cycles[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(5):1633-1639.
- [23] WANG E, OFER D, BOWDEN W, et al. Stability of lithium ion spinel cells[J]. J Electrochem Soc, 2000,147(11):4023-4028.