

锂离子电池用高电压电解液的研究进展

赵卫民^{1,2}, 孙新华¹, 秘军林¹, 陈世娟¹, 谢红明¹

(1.天津金牛电源材料有限责任公司,天津 300400 2.厦门大学 能源学院,福建 厦门 361102)

摘要 随着对锂离子电池能量密度要求的提高,新一代高电压锂离子电池和与之匹配的高电压电解液的研究开发也日益受到重视。从优化电解液的组成和使用具有特殊功能的新型溶剂、添加剂等方面对锂离子电池高电压电解液的研究进行分析和总结,并对未来的应用前景进行展望。

关键词 锂离子电池;高电压;电解液

中图分类号:TM 912.9

文献标识码:A

文章编号:1002-087X(2015)11-2540-03

Research progress of high voltage electrolyte for lithium-ion batteries

ZHAO Wei-min^{1,2}, SUN Xin-hua¹, MI Jun-lin¹, CHEN Shi-juan¹, XIE Hong-ming¹

(1.Tianjin Jinniu Power Sources Material Co., Ltd., Tianjin 300400, China;

2.School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen Fujian 361102, China)

Abstract: With the increasing requirements for the lithium-ion battery energy density, more and more attentions are focused on the research and development of a new generation of high voltage lithium-ion battery and high voltage electrolyte. The recent research progress related to high voltage electrolyte solutions was analyzed and summarized from the electrolyte composition, special solvent and additives.

Key words: lithium-ion battery; high voltage; electrolyte

锂离子电池是目前世界上最为理想也是技术最高的可充电化学电池,由于其工作电压高、能量密度高、循环寿命长等一系列的优点^[1],目前主要用于手机、笔记本电脑、电子产品等方面,其在电动汽车、电动自行车、航空航天、军事移动通信工具和设备等领域的运用也已经崭露头角。近年来,随着市场和社会的发展,对锂离子电池提出了更高的要求,一方面要求价格上更便宜,另一方面要求有更高的能量密度。

提高锂离子电池的工作电压被认为是提高其能量密度最有效的一种方法,因此,可以从改善正负极材料和电解液方面来提高锂离子电池的工作电压。然而,高电压正极材料的研究已经很多^[2-5],其充电电压已接近或高于5V,但是与之匹配的高电压电解液鲜有报道。由于电解液在高电位下的不稳定性,如基于传统碳酸酯类的电解液会在4.5V电压以上氧化分解,使得锂离子电池在高电压充放电下发生气胀,循环性能变差^[6],因此对高电压电解液的研究具有重要的理论意义和广泛的实用价值。

本文综合考虑影响锂离子电池电解液性能的各个因素,从溶剂体系的选择、锂盐、添加剂等方面,对锂离子电池高电压电解液的研究现状进行了分析和总结。

1 电解液体系的优化

电解液是锂离子电池的重要组成部分,其组成会直接影

响高电压锂离子电池的容量和循环寿命。组成合适(涉及到盐、溶剂及添加剂的选择和用量)的电解液能够有效发挥和提升锂离子电池的工作电压、容量、循环寿命、成本、安全性能等。

1.1 溶剂体系的选择

溶剂是电解液的主体部分,电解液的性能与溶剂的性能密切相关。溶剂体系的组成决定了电解液/锂盐各种性能发挥程度的大小。以LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄、LiCoPO₄和LiNiPO₄等为代表的高电压正极材料的放电电压可高达5V左右,因此要求电解液具有足够的耐氧化稳定性。由不同溶剂组成的电解液在乙炔黑表面的氧化电位^[7]可知,溶剂的组成影响着电解液的氧化稳定性。Jang I C等^[8]在室温测试条件下,以0.1 mA/cm²对LiCoPO₄/Li 1 mol/L LiPF₆/(EC+DMC)(质量比为1:1)扣式电池在3.5~5.2 V电压区间内进行充放电,经过10次充放电循环后,电池容量下降到初始的50%。可见,在高电压充放电条件下,常规碳酸酯溶剂体系的电解液效果并不太好。

在电解液中使用熔点低、沸点高、分解电压高的有机溶剂是提高锂离子电池工作电压的有效途径之一。Zhang S S等^[9]研究发现,1,3-丙二醇硼酸酯(BEG)可以作为常规碳酸酯溶剂的共溶剂使用,提高电解液的抗氧化性,且对锂盐有较好的溶解性,1 mol/L LiClO₄/(BEG+EC)(质量比为1:2)的电化学窗口可以达到5.8 V (vs. Li/Li⁺),使用过程中不影响电池的充放电性能以及循环性能。

另一方面,为了研究开发高电压电解液以满足锂离子电池高能量、高安全性能的需要,有必要进行新型溶剂体系的开发。近几年来,腈类化合物、砜类化合物、离子液体以及氟代碳

收稿日期:2015-04-03

作者简介:赵卫民(1984—),男,河南省人,工程师,主要研究方向为新能源材料。

酸酯类、氟代醚类等新型有机溶剂成为高电压电解液溶剂的研究对象。与传统有机电解液溶剂相比,离子液体用作电解液溶剂具有沸点高、蒸气压低、不易燃、热稳定好、电化学窗口宽等优异性能,其安全性能使其在锂离子电池中具有广阔的应用前景^[10]。目前使用离子液体作为锂离子电池电解液的研究很多,但是使用离子液体用作高电压锂离子电池电解液溶剂的报道较少,主要是因为离子液体的电化学性能与传统电解液相比较差。有研究表明^[11]通过与有机溶剂混合的方法可以改善离子液体的性能。Xiang H F等^[12]将20%(质量分数)DEC与PP₁₅TFSI混合, LiCoO₂正极在2 C下放电比容量约为115 mAh/g,而且低温性能得到明显提高。Jin J等^[13]向PP₁₄TFSI中加入10%(质量分数)VC,测试了LiFePO₄正极的性能,0.5 C下放电比容量从94.1 mAh/g提高到123.9 mAh/g,0.1 C下的容量提升更为明显。虽然通过混合可以改善离子液体的性能,但仍然和有机电解液差距较大,特别是高倍率性能,离子液体用于5 V正极材料仍需要探索。

酮类溶剂以及腈类溶剂与石墨负极相容性远不如常规碳酸酯类溶剂,此类新型溶剂还不能完全替代碳酸酯基溶剂。因此,在常规碳酸酯溶剂基础上进行电解液的改性工作将是目前高电压电解液研究的主要方向。

酮的黏度比离子液体低,对锂盐的溶解性好,电化学窗口较宽,绝大多数酮的氧化分解电压都高于5.8 V。因此,酮基电解液具有较高的氧化稳定性。有研究发现^[14]使用纯酮基电解液的锂离子电池具有高的稳定电位,但循环性能较差,通过加入VC添加剂,电池的循环性能得到较大改善。

Ue M等^[15]发现戊二腈和己二腈具有高达8.3 V(vs. Li/Li⁺)的电化学窗口,比包括酮类在内的所有非质子溶剂的电化学窗口都要宽。Yaser Abu-Lebdeh等^[16]测试了LiCoO₂/MCMB电池在己二腈电解液中的性能,当不添加EC和LiBOB添加剂时,在1/12 C下,首次放电比容量仅为43 mAh/g,与EC按体积比1:1混合并加入LiBOB添加剂后首次放电比容量为108 mAh/g,循环50周后容量保持率为90%,但在1 C下放电比容量仅为50 mAh/g左右。可以说,腈类溶剂虽具有较高的氧化分解电位,但其在高电压电解液中的具体比例和工作原理仍需进一步研究。

由于氟原子具有强电负性和弱极性,致使氟代溶剂具有较高的电化学稳定性。目前,氟代溶剂大多作为共溶剂或添加剂用在锂离子电池液态电解液中,有效地改善了电池的安全性能,提高电解液的抗氧化能力。Zhang等^[17]对包括氟代碳酸酯和氟代醚在内的氟代溶剂进行研究,并测试了LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li半电池在含有氟代溶剂的电解液中的性能,结果发现,F-AEC/F-EMC/F-EPE溶剂组合的电解液体系氧化分解电位较高,电池的电化学稳定性较好,循环寿命长。

此外,有机氟代化合物具有较高的闪点,同时氟取代氢原子后,降低了分子的含氢量,从而降低了溶剂的可燃性。氟代碳酸酯、氟代醚等氟代类化合物作为共溶剂在高电压电解液体系中应用,能同时改善电解液耐高压和安全性能,发展前景可观。

1.2 锂盐的影响

研究表明^[18]以LiBF₄为锂盐的常规电解液的抗氧化稳定性要好于LiPF₆基电解液,郭军军等^[19]提到最适合高电压材料的最优常规电解液体系是1.5 mol/L LiPF₆/(EC+EMC),在该体系中,高电压材料LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄在60 °C下循环性能较好,平均容量衰减率小于0.3%,但是锂盐浓度的增加会降低电解液的热稳定性,因此,LiPF₆在不同高电压体系中具体采用多高的浓度,还值得进一步研究。

1.3 电解液纯度的提高

微量杂质的存在对电池性能的影响非常大,提高电解液的纯度可以保证电解液中有有机溶剂较高的氧化电位,降低LiPF₆的分解,减缓固体电解质(SEI)膜的溶解,防止气胀。溶剂的纯度直接影响到其氧化电位,从而进一步影响电解液的稳定性,结果如表1,纯度越高,电解液的耐高压性能越好^[20]。因此,高电压锂离子电池电解液要求高纯度的溶剂和锂盐。

表1 溶剂纯度与耐电压的关系

溶剂	纯度/%	还原电压/V
EC	99.91	4.87
	99.97	5.50
PC	99.85	4.91
	99.98	5.40
DEC	99.36	4.78
	99.98	5.15
DMC	99.51	4.90
	99.98	5.30

2 电解液添加剂的研究

在常规溶剂中添加正极成膜添加剂或耐高压添加剂也是实现高电压电解液的技术手段之一。电解液在高压下的稳定性不仅取决于电解液,也是整个材料体系相互匹配的结果。

有专利^[21-22]指出,使用新型电解液添加剂能降低正极材料的表面活性,抑制电解液的氧化分解,使电解液能够有效达到高电压锂离子电池的性能要求。此外,Sun X G等^[23]研究发现在1 mol/L LiPF₆/(EC+DEC+DMC)(体积比为1:1:1)的电解液中添加少量2,5-DHF或GBL可以在不同程度上有助于改善以高电压材料Li_{1.17}Mn_{0.58}Ni_{0.25}O₂为代表的对锂半电池在2~4.9 V的循环性能。Lee J-N等^[24]将0.2%(质量分数)的四苯基氮化磷(TPPA)加入到有机电解液中,并在3.0~4.4 V电压内测试了LiCoO₂/MCMB电池的循环性能,如图1所示。循环200

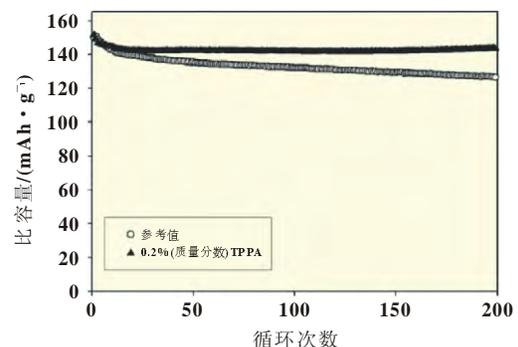


图1 LiCoO₂/MCMB电池在不同电解液中3.0~4.4 V电压内1 C下的循环性能

周后,加入 TPPA 后容量保持率从 84.2%提高到 94.6%,而 TPPA 对 MCMB 的性能没有影响。X 射线光电子光谱法(XPS)测试表明加入 TPPA 后在 LiCoO_2 正极表面形成了更稳定的界面膜,减少了电解液和锂盐的分解,提高了高电压下的循环性能。Koji Abe 等^[25]发现很少量的联苯(BP)能够显著改善 $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ 全电池的常温和高温循环性能和容量保持率。

3 结语

锂离子电池的能量由电池容量和充放电电压决定,因此为了提高电池的能量密度,需要使用高电压的电池材料体系。对于高电压电池,要求电解液中的溶剂、锂盐和 SEI 膜具有足够的电化学稳定性和强度,在高电压下不发生氧化分解。实现高压电解液,以下几点将是研究热点:开发电化学窗口高的溶剂等新型溶剂体系;在常规溶剂中添加正极成膜添加剂或耐高压添加剂等新型添加剂,以改善电解液的耐高压高温性能及锂离子电池的安全性问题;新电解质(新型锂盐包括 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiFSi 、 LiTFSi 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$)的进一步研究,包括若干种锂盐的联合使用,以改善目前 LiPF_6 电解液存在的问题;深入研究电极上的表面电化学反应的机理,尤其是关于 SEI 膜形成、性质以及电极与电解液的相互作用,为电解液的进一步改善提供理论指导。

参考文献:

- [1] MAROM R, AMALRAJ S F, LEIFER N, et al. A review of advanced and practical lithium battery materials[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(27): 9938-9954.
- [2] 方海升, 王志兴, 李新海, 等. 高电压锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的合成及性能[J]. *电池工业*, 2006, 11(1): 36-38.
- [3] 杨则恒, 姚宏旭, 夏剑锋, 等. 高电压正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的制备及电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(1): 1-6.
- [4] BHASKAR A, BRAMNIK N N, SENYSHY A, et al. Synthesis, characterization, and comparison of electrochemical properties of $\text{LiM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (M=Fe, Co, Ni) at different temperatures[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157: A689-A695.
- [5] LIU J, CONRY T E, SONG X, et al. Spherical nanoporous LiCoPO_4/C composites as high performance cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(27): 9984-9987.
- [6] AURBACH D, TALYOSEF Y, MARKOVSKY B, et al. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 247-254.
- [7] 郑洪河, 马威, 张虎成. 溶剂组成对尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料电化学性能的影响[J]. *功能材料*, 2003, 34(1): 69-72.
- [8] JANG I C, LEE J W, SON C G, et al. The improvement of the electrochemical properties for LiCoPO_4 cathode material[C]// 218th ECS Meeting. Las Vegas, USA: Journal of the Electrochemical Society, 2010: 1042.
- [9] ZHANG S S, ANGELL C A. A novel electrolyte solvent for rechargeable lithium and lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(12): 4047-4053.
- [10] LEWANDOWSKI A, SWIDERSKA-MOCEK A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-an overview of electrochemical studies[J]. *J Power Sources*, 2009, 194(2): 601-609.
- [11] LALIA B S, YOSHIMOTO N, EGASHIRA M, et al. A mixture of triethylphosphate and ethylene carbonate as a safe additive for ionic liquid-based electrolytes of lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(21): 7426-7431.
- [12] XIANG H F, YIN B, WANG H, et al. Improving electrochemical properties of room temperature ionic liquid (RTIL) based electrolyte for Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(18): 5204-5209.
- [13] JIN J, LI H H, WEI J P, et al. Li/LiFePO₄ batteries with room temperature ionic liquid as electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(7): 1500-1503.
- [14] 杨续来, 汪洋, 曹贺坤, 等. 锂离子电池高电压电解液研究进展[J]. *电源技术*, 2012, 36(8): 1235-1238.
- [15] UE M, TAKEDA M, TAKEHARA M, et al. Electrochemical properties of quaternary ammonium salts for electrochemical capacitors[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 2684-2688.
- [16] YASER A L, ISOBEL D. High-voltage electrolytes based on adiponitrile for Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(1): A60-A65.
- [17] ZHANG Z C, HU L B, WU H M, et al. Fluorinated electrolytes for 5 V lithium-ion battery chemistry[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6: 1806-1810.
- [18] SHAO N, SUN X G, DAI S, et al. Electrochemical windows of sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries[J]. *J Phys Chem B*, 2011, 115(42): 12120-12125.
- [19] 郭营军, 晨辉, 其鲁. 锂离子电池电解液研究进展[J]. *物理化学学报*, 2007, 23: 80-89.
- [20] APPEL K, PASENOK S. Electrolyte system for lithium batteries and use of said system, and method for increasing the safety of lithium batteries: US, 6159640[P]. 2000-12-04.
- [21] 齐爱, 王超, 颜果春, 等. 一种电解液添加剂和含有该电解液添加剂高电压电解液及锂离子电池: 中国, CN 103094616A[P]. 2013-01-30.
- [22] MULDOON J, ALLRED G, DOTSE A. High voltage electrolyte: US, 8383276[P]. 2013-02-26.
- [23] SUN X G, ANGLL C A. Doped sulfone electrolytes for high voltage Li-ion cell applications[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11: 1418-1421.
- [24] LEE J N, HAN G B, GYOU M H, et al. N-(triphenylphosphoranylidene) aniline as a novel electrolyte additive for high voltage LiCoO_2 operations in lithium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2011, 56(14): 5195-5200.
- [25] KOJI A, USHIGOE Y, YOSHITAKE H, et al. Functional electrolytes: novel type additives for cathode materials, providing high cycle ability performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153: 328-335.