

锂离子二次电池低温电解液的研究进展

张丽娟^{1,2}, 李法强¹, 诸葛芹¹, 任齐都^{1,2}, 王连亮^{1,2}, 史一飞¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所 青海 西宁 810008

2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 综述了锂离子电池低温电解液的研究现状。根据影响锂离子电池低温性能的主要因素, 从有机溶剂、锂盐及添加剂三个方面阐述了改善低温性能的途径, 最后指出了锂离子电池电解液低温性能的研究方向和应用前景。

关键词: 锂离子电池; 低温性能; 电解液

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)02-0057-06

0 前言

随着锂离子电池应用的迅速发展, 锂电池技术正在进一步深入到军用、航空等技术领域, 这些领域要求锂离子电池的低温使用范围在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。目前商业化的锂离子电池电解液的凝固点在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 如常用的电解液体系 $1.0\text{ mol/L LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ (1:1, v/v), 其凝固点为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 性能难于满足低温领域的实际应用要求。低温性能的研究已成为目前锂离子电池研究者关注的重点问题之一。

造成锂离子电池低温性能差的主要原因有以下几点: 1) 低温条件下, 电池电解液部分溶剂凝固, 导致离子迁移困难, 电导率低; 2) 低温条件下, 在电极材料中, 锂的传递阻力大; 3) 低温条件下, 在电极和电解液界面间锂扩散和电荷转移较缓慢; 4) 低温条件下, 电解液对隔膜的浸湿性以及锂离子对隔膜的穿透性较差。

由上述原因可知, 电解液的选取对电池的低温性能有很大的影响。电解液是锂离子二次电池中提供锂离子通行的桥梁, 在电池中承担着正负极之间输送离子传导电流的作用, 它对

电池的比容量、工作温度范围、循环效率及安全性能等都起着至关重要的作用, 它主要由有机溶剂、锂盐及添加剂组成。因此, 有机溶剂、锂盐及添加剂的选取对电池的低温性能有很大的影响。

1 有机溶剂对低温性能的改善

1.1 碳酸酯类

目前市场上所用电解液体系中, 溶剂多为按一定比例混合的链状及环状碳酸酯, 如碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 等, 其典型的性质如表 1 所示。

1.1.1 碳酸乙烯酯 (EC)

研究较为成熟的是含 EC 和一些链状碳酸酯的混合电解液体系。由于 EC 具有较好的成膜效果, 是目前锂离子电池电解液不可缺少的成分。但 EC 的熔点 ($37\text{ }^{\circ}\text{C}$) 较高, 这就需要 EC 与其他溶剂混合使用。Smart^[2] 认为, 使用低熔点的有机溶剂作为共溶剂是一种设计高电导率低温电解液的有效途径, 可以有效降

收稿日期: 2008-12-11; 修回日期: 2009-03-09

作者简介: 张丽娟 (1982-), 女, 硕士生, 从事锂离子电池电解质的研究。E-mail: zhanglijuan2002@126.com

表 1 常用的锂离子电池碳酸酯溶剂的物理化学性质 (25 ℃)^[11]
Table 1 Physicochemical properties of carbonate solvents commonly used in Li-ion battery

溶剂名称	物理化学性质				
	粘度 /(10 ⁻³ Pa·s)	介电常数 /(F/m)	熔点 /℃	沸点 /℃	质量密度 /(g·cm ⁻³)
EC	1.93 (40 ℃)	89.78 (40 ℃)	36.4	248	1.321 4 (39 ℃)
DMC	0.588 9	3.107	4.6	91	1.063 2
EMC	0.647 8	2.958	-53	110	1.006 3
DEC	0.753 4	2.805	-74.3	126	0.969 0

低电解液的熔点和低温粘度,提高低温性能。韩景立等^[3]研究了 LiPF₆-EC/MA 电解液体系,测定了该体系在不同的溶剂配比和盐浓度下于 -50 ~20 ℃时的电导率。研究表明,1 mol/L LiPF₆-EC/MA(1:1, v/v) 在 -40 ℃时具有较高的电导率,其电导率为 1.28 mS/cm。以该电解液组装的试验电池与采用目前商用电解液的同类电池于常温下进行比较,其比容量、充放电效率及衰减率等方面均已显出优势,表明此种电解液是很有前途的锂离子电池低温电解液。

目前大量的研究工作致力于 EC 基三元共溶剂的低温研究。Plichta 等^[4]制备了三元溶剂低温电解液 (LiPF₆-EC/DMC/EMC),分别以锂和石墨为负极,LiCoO₂ 为正极材料组装电池,均可以在 -40 ℃环境下正常工作。Xiao 等^[5]报道的电解液体系 1.0 mol/L LiPF₆-EC/DMC/EMC -40 ℃下,电池以 1/10 C 放电可得到 90% 的常温容量。

Smart 等^[2]为了改善锂离子电池的低温性能使用了四元电解液体系 1.0 mol/L LiPF₆-EC/DEC/DMC/EMC -40 ℃下的离子电导率可达到 1.32 mS/cm; 电池在 -20 ℃循环可得到 80% 的额定容量,且循环性能稳定; -40 ℃下,循环可得到 70% 的额定容量。肖丽芬等^[6]研究了由 EC 和几种链状碳酸酯混合组成的二元及多元溶剂电解液体系的低温导电行为。图 1 是不同溶剂组成的电解液电导率随温度变化图。结果显示,由 EC/DMC/EMC/DEC(1:1:3:1, v/v) 四元溶剂组成的电解质溶液在低于 -30 ℃的低温下的离子电导率最高。组装成的锂离子电池在 -40 ℃下,以 0.1 C 倍率放电仍能放出常温容量的 59% 以上。

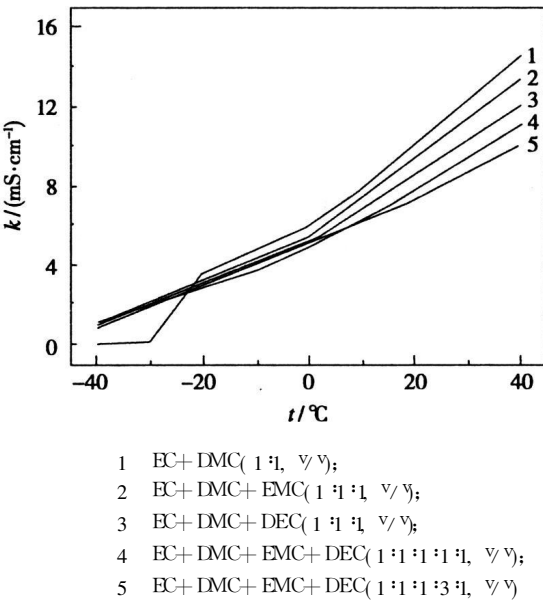


图 1 不同电解液电导率随温度变化^[6]

Fig 1 Conductivity of various electrolytes effected by the temperature

1. 1. 2 碳酸丙烯酯

PC 与 EC 结构相似,但熔点更低 (-49.2 ℃)。混合溶剂中环状碳酸酯使用 EC 而非 PC 的主要原因在于,对多数锂盐 (包括 LiPF₆), EC 能在碳负极表面形成稳定的固态电解质 (SEI) 膜,而 PC 容易同锂离子一起向石墨负极共嵌,使石墨层发生剥离,导致锂离子电池循环性能下降。然而,PC 自身具有很多优点,例如,支持电解质的溶解度大,使用的温度范围广,电位窗口宽,熔点低,沸点高,电解液注入电池时容易操作,能显著提高锂离子电池的高低低温性能等。考虑到 PC 具有较 EC 更低的熔点,在低温领域的应用前景诱人,已有研究者通过一些改进方法,将基于 PC 的电解液应用于锂离子电池二次电池^[7]。为了利用 PC 的低温性能,含有 PC 的混合溶剂体系仍然是主要的研究方

向之一。许梦清等^[8]研究了 PC 与线型碳酸酯混合溶液的电化学行为, 结果表明 EC 能对 PC 嵌入石墨电极起抑制作用, 通过调整溶剂的配比可以完全抑制 PC 嵌入石墨。Naj 等^[9]研究了在 PC 电解液中添加卤化物对石墨电极循环性能的影响。在 Li^+ 嵌入之前就可以形成良好的钝化膜, 提高石墨电极的可逆循环性能。也可采用预先在电极表面成膜的方法改善 PC 溶剂与石墨的相容性。Wang^[10]将石墨电极在 $1.0\text{ mol/L LiPF}_6\text{-EC}$ 电解液中循环使之形成稳定的 SE 膜, 然后将成膜后的石墨电极在 $1.0\text{ mol/L LiPF}_6\text{-PC}$ 溶液中循环, 结果表明在含 EC 电解液中循环所产生的 SE 膜在接下来的含 PC 溶剂的循环中可以抑制 PC 的共嵌。

1.2 线性羧酸酯类

除常用的碳酸酯外, 线状羧酸酯也可作为电解液的溶剂使用。其具有较低的熔点, 在电解液中添加适量线状羧酸酯, 锂离子电池的低温性能也可以得到改善。线状羧酸酯主要有乙酸乙酯 (EA)、甲酸甲酯 (MF)、乙酸甲酯 (MA)、丙酸乙酯 (EP) 等。这些酯类的凝固点平均比碳酸酯低 $20\sim30\text{ }^\circ\text{C}$, 且粘度较小, 因此能提高电解液的低温性能。线状羧酸酯的沸点较低, 但作为共溶剂使用并不影响阴阳极的稳定性。例如含 EA-EP 的多元混合电解液, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时能在电压为 4.85 V 的阴极上保持稳定。Sergey 等^[11]研究了许多低熔点有机溶剂, 如 MA-EA-乙酸异丙酯 (IPA)、乙酸异戊酯 (IAA)、EP 等, 认为低熔点的有机溶剂 MA-EA-IAA-IPA-EP 可以有效地提高溶液的低温性能。在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$, EC/DMC/MA 具有非常好的初始性能, 但其循环寿命较差; 含有 EP 的电解质 EC/DEC/EP 和 EC/EMC/EP 在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 显示出非常好的整体性能, 但这些溶剂均非常用溶剂, 成本较高。Herreyre 等^[12]研究了 PC-EC-DEC-DMC 和 EMC 的不同混合物, 得到了能够耐低温 ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) 的电解液。如果需要在更低的温度下使用, 则需要在电解液中加入乙酸酯等有机物。该研究小组进一步研究了低熔点溶剂 EA (MP = $-98\text{ }^\circ\text{C}$) 和丁酸甲酯 (MB) (MP = $-83\text{ }^\circ\text{C}$)。EA 和 MB 凝固点都小于 $-80\text{ }^\circ\text{C}$,

加入环状碳酸酯和链状碳酸酯中, 构成三元混合电解液, 在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 以下有很好的循环性能。实验证明, 含 EA 和 MB 的三元电解液在低温下表现出良好的电导率, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 为 7 mS/cm , $-35\text{ }^\circ\text{C}$ 为 5 mS/cm 。而一般电解液在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 电导率只有 2 mS/cm 。Eh^[13]使用 MF 共溶剂, 发现在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{CH}_3\text{Li-EC/EMC}$ ($1:1\text{ v/v}$) 电解液的电导率为 5.4 mS/cm , 这主要是因为 MF 的低熔点拓宽了电解液体系的液态低温范围。Jow 等^[14]将 γ -丁内酯 (GBL) 和 EA 加入到 LiBOB 碳酸酯的电解液中, 发现电解液的电导率提高。 $0.7\text{ mol/L LiBOB-EC/DMC/GBL/EA}$ ($1:1:3:5\text{ v/v/v}$) 在室温下的电导率约为 11 mS/cm 。使用这种电解液的电池, 在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的低温性能也改善了很多, 能量保持率相近甚至优于使用 LiPF_6 电解液的电池。

1.3 有机亚硫酸酯类

近年来, 有机亚硫酸酯类物质如亚硫酸乙烯酯 (ES)、亚硫酸丙烯酯 (PS)、亚硫酸二甲酯 (DMS)、亚硫酸二乙酯 (DES) 等, 由于其与碳酸酯类物质结构的相似性引起了人们的极大关注。Wroblewski 等^[15-16]研究了一些亚硫酸酯类的有机溶剂, 如 ES-PS-DMS 和 DES。他们研究了 EC/ES ($95:5\text{ v/v}$)、EC/DMS ($1:1\text{ v/v}$)、EC/DES ($1:1\text{ v/v}$) 溶液并且和 EC-EC/DMC-EC/DEC 进行了比较, 前者不仅同样能在石墨表面形成良好的钝化膜, 其低温性能也比相应的碳酸酯类溶剂好。研究还表明 ES 和 PS 使用在 PC 电解液体系中, 提高了 LiMn_2O_4 正极的电化学稳定性。还有关于 $1\text{ mol/L LiClO}_4\text{-EC/DMS}$ 和 $1\text{ mol/L LiClO}_4\text{-EC/DES}$ 电解液在石墨负极中的应用研究, 较 EC/DMC-EC/DEC 更易形成稳定的 SEI 膜, 且低温电导率更高^[16], 如图 2 所示。Ote 等^[17]研究了在 $1\text{ mol/L LiPF}_6\text{-PC}$ 中加入体积比为 10% 的 ES, 该电解液体系可在石墨电极上形成良好的 SE 膜。

2 新型锂盐的研究对低温性能的改善

电解质锂盐作为锂离子电池的基础原料之

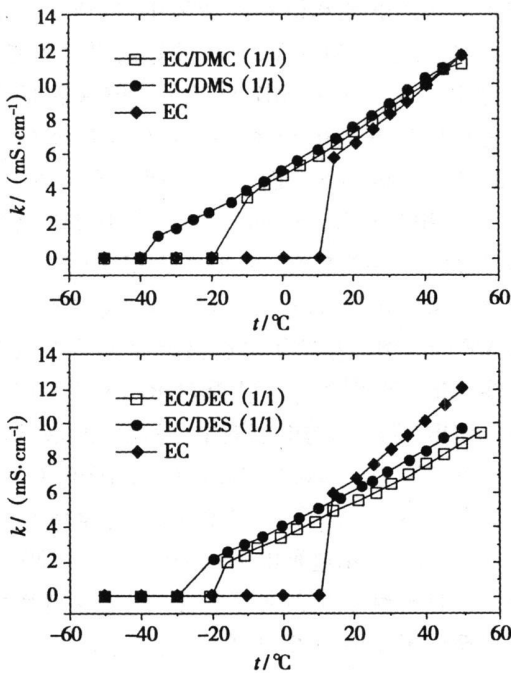


图 2 不同温度下 1 mol/L LiClO₄-EC/DMC (1/1, v/v)、1 mol/L LiClO₄-EC/DMS (1/1, v/v) 和 1 mol/L LiClO₄-EC 的电导率^[16] (上图); 1 mol/L LiClO₄-EC/DEC (1/1, v/v)、1 mol/L LiClO₄-EC/DES (1/1, v/v) 和 1 mol/L LiClO₄-EC 的电导率 (下图)

Fig 2 Conductivity vs temperature diagram (top) of 1 mol/L LiClO₄ in EC/DMC (1:1 by volume), in EC/DMS (1:1 by volume), and in EC respectively and (below) of 1 mol/L LiClO₄ in EC/DEC (1:1 by volume), EC/DES (1:1 by volume) and in EC respectively

一,直接影响着锂离子电池的工作性能。合适的电解质锂盐必须在有机溶剂中易于解离,具有高的离子导电性、很好的热稳定性和化学稳定性,电化学窗口宽,使用温度范围宽,同时还要求毒性小、成本低。

2.1 早期研究的锂盐

在锂离子电池发展初期, LiClO₄、LiAlF₆ 曾作为锂盐使用,但 LiClO₄ 与一些溶剂如二氧戊环混合极容易爆炸,安全性能不好; LiAlF₆ 具有毒性,污染环境,因此被逐渐淘汰; LiBF₄ 电解液电导率不高,电池的大电流放电特性不好。

2.2 六氟磷酸锂

目前商品锂离子电池所用的锂盐为 LiPF₆。LiPF₆ 易水解且热稳定性不好,与大气的水分或溶剂的残余水接触时,会形成 HF 对电池的性能有不利的影 响;而且 LiPF₆ 通常只有在含 EC 的电解液中使用才能在负极形成有效的 SE 膜,但是 EC 的熔点较高,这就限制了电池的低温使用性能。

2.3 硼酸盐类

目前硼酸盐类在电池的低温性能方面显示出极大的优点,最典型的烷基硼酸锂是 LiBPF₄ 在 DME 中,室温下的电导率可达 11.1 mS/cm, LiBPF₄-PC 二元体系的玻璃化温度可低至 -37 °C。

另一种新型锂盐双草酸硼酸锂 (LiBOB) 能够在负极表面形成稳定的 SE 膜,甚至能够在纯 PC 中稳定石墨负极,这是其它任何一种锂盐所不具备的特点,从而使得在锂离子电池电解液体系中以 PC 替换 EC 成为可能,为解决电池低温使用问题提供了一种很好的选择。而且用具有更低熔点及更高介电常数的 EA 代替常用电解液溶剂 DEC, LiBOB 电解液的粘度、玻璃化温度显著降低,电导率大大提高,故 LiBOB 是很有潜力代替现用电解质 LiPF₆ 的新型电解质锂盐。

3 电解液添加剂的研究

在电解液研究领域,用于改善电解液性能的各类添加剂也得到了广泛的研究。在锂离子电池中使用添加剂,能够在基本不提高电池成本的情况下,明显改善锂离子电池的低温性能。

3.1 亚硫酸酯类

使用在锂离子电池中的溶剂必须具备良好的电化学稳定性,一般要求其分解电压要大于 4.2 V。有些亚硫酸酯,如 PS 和 DMS 的分解电压远高于 4.5 V,这两种溶剂都满足作为锂离子电池溶剂的需要,既可作为共溶剂,又可作为

添加剂使用。然而, ES和 DES的分解电压太低, 只有 3.5 V左右, 只能作为锂离子电池的添加剂使用。Wroblewski等人^[16]研究发现, DMS DES具有较低的粘度和较高的介电常数, 适合做 EC体系电解液的添加剂。

3.2 碳酸亚乙烯酯

碳酸亚乙烯酯 (VC)也是近年较为常用的添加剂。Aurbach等^[18]研究表明, 少量添加剂 VC的加入, 能使负极界面的导电性和稳定性提高, 从而提高电池的低温性能。

3.3 其它添加剂

丁磺酸内酯 (BS)可以在负极表面形成稳定的 SE膜, 同样能提高电池的低温性能。部分氟化有机溶剂, 如 N,N-二甲基三氟乙酰 (DTA), 具有低的粘度、高的沸点和闪点, 能够代替一些低粘度的溶剂, 如 DMC、DEC得到更安全的锂离子电池, 它与 PC混合 (1:9 v/v) 时, 由于二者的凝固点都低于 -40℃, 所以能够制备成低温电解液。砜类有机物的添加也有利于提高电解液的低温性能。左晓希等^[19]在 1 mol/L LiPF₆-EC/PC/DEC/EMC(1:1:1:1 v/v) 的电解液中分别加入 1%的三种砜类有机物, 用于锂离子电池, 在 -20℃下放电, 含有添加剂的电池比不含添加剂的电池低温性能有了很大的提高。

4 展 望

为了提高锂离子电池低温性能, 就要开发新的电解质锂盐及不断优化电解液溶剂的组合, 从而使二者更好地发挥其协同作用。LiBOB作为一种新型的锂盐很有可能代替现用的 LiPF₆, 发挥其更好的性能。在溶剂方面, PC比 EC的熔点更低, 与其他溶剂的混合使用将在很大程度上提高电池的低温性能。另外, 寻找和开发合适的添加剂也是提高锂离子电池低温性能的重要途径之一。如亚硫酸酯类有望在电池低温性能方面发挥重大的作用。锂离子电池电解液低温性能的大幅度提高, 将很大程度上推进锂离子电池在电动汽车、军用、航空航天

等各个领域的应用进程。

参考文献:

[1] Ding M S, Xu K, Zhang S, et al. Liquid/Solid Phase diagrams of binary carbonates for lithium batteries: Part I [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(4): A299-A304.

[2] Smart M C, Ramakumar B V, Whitcack L D, et al. Improved low temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate based electrolytes [J]. J Power Sources, 2003, 119-121(1): 349-358.

[3] 韩景立, 于燕梅, 陈健, 等. 锂离子电池电解液低温导电性能的研究 [J]. 电化学, 2003, 9(2): 222-227.

[4] Plichta E J, Behl W K. A low temperature electrolyte for lithium and lithium-ion battery [J]. J Power Sources, 2000, 88(2): 192-196.

[5] Xiao L F, Cao Y L, Ai X P, et al. Optimization of EC-based multi-solvent electrolytes for low temperature applications of lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(27): 4857-4863.

[6] 肖利芬, 艾新平, 杨汉西, 等. 锂离子电池用低温电解质溶液研究 [J]. 电池, 2004, 34(1): 10-12.

[7] 袁中直, 周震涛, 李伟善. 电解液组成对锂离子电池碳负极 SE膜性能的影响 [J]. 电池, 2002, 32(6): 354-357.

[8] 许梦清, 左晓希, 周豪杰, 等. 锂离子电池 PC基电解液的电化学行为研究 [J]. 电池工业, 2006, 11(3): 185-189.

[9] Najia A, Ghanbaj J, Wilmann P, et al. New halogenated additives to propylene carbonate-based electrolytes for lithium-ion batteries [J]. Electrochim Acta, 2000, 45(12): 1893-1899.

[10] Wang C, Appleby A J, Frank E L. Reversible capacities of graphite anode for lithium-ion batteries [J]. J Electroanalytical Chem, 2002, 519(1-2): 9-17.

[11] Sergey V S, Khinchenko M Y, Tritenchenko Y N, et al. Performance of Li-ion cells with new electrolytes conceived for low temperature applications [J]. J Power Sources, 2000, 87(1-2): 112-117.

[12] Herreyre S, Huchet O, Barusseau S, et al. New Li-ion electrolytes for low temperature applications [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 576-580.

[13] Ein E Y, Thomas R S, Chadha R, et al. Li-ion battery electrolyte formulated for low temperature applications [J]. J Electrochemical Soc, 1997, 144(3): 823-828.

[14] Jow T R, Xu K, Ding M S, et al. LiBOB-based electrolytes for Li-ion batteries for transportation applications [J]. J Electrochemical Soc, 2004, 151(10): A1702-A1706.

[15] Wroblewski G H, Wroblewski T M, Besenhard J Q, et al. Propylene sulfite as film forming electrolyte additive in lithium

- ion batteries [J]. Electrochem Com., 1999, 1 (3-4): 148-150
- [16] Wodniak G H, Besenhard J Q, Winter M. Cyclic and a cyclic sulfites: new solvents and electrolyte additives for lithium ion batteries with graphite anodes [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 592-594.
- [17] Ota H, Sato T, Suzuki H, et al. THD-GC/MS analysis of the solid electrolyte interface (SEI) on a graphite anode in the propylene carbonate/ethylene sulfite electrolyte system for lithium batteries [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 107-113.
- [18] Aubach 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 (9): 1423-1439.
- [19] 左晓希, 李伟善, 刘建生, 等. 磺类添加剂在锂离子电池电解液中的应用 [J]. 电池工业, 2006, 11(2): 97-99.

Research Progress of Low Temperature Electrolytes for Li-ion Batteries

ZHANG Lijuan², LI Faqiang², ZHU Geqin², REN Qidong², WANG Lianjiang², SHI Yifei¹
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Graduate Universities of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Current status of low temperature electrolyte of Li-ion battery was reviewed. Based on the main factors which influenced the low temperature performance of Li-ion battery, the approaches of improving the low temperature performance of electrolytes were discussed from organic solvent, lithium salt and additive aspects. The development and application trend of low temperature electrolytes for Li-ion battery were also discussed.

Key words: Li-ion battery; Low temperature performance; Electrolyte

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部藏有 94—95年、96—97年、98—99年、2000年、2001—2002年、2003年、2004—2005年、2006—2007年合订本,每年册仅收取工本费 90元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话: 0971—6301683。