

锂及锂离子蓄电池有机电解液研究进展

庄全超* 刘文元 武 山 陆兆达

(西北核技术研究所 西安 710024)

摘 要 有机电解液是锂及锂离子蓄电池的重要组成部分, 对电池许多性能如可逆容量、循环性能、安全性等有着重要的影响。本文从有机电解液的阴极稳定性、阳极稳定性以及安全性三个方面, 综述当前这一领域的最新研究进展。重点论述了有机电解液与电池阴极和阳极相容性。

关键词 锂及锂离子蓄电池 有机电解液 阴极 阳极 安全性

Progress in Studies of Organic Electrolyte Solutions for Li Metal and Li-ion Secondary Batteries

Zhuang Quanchao, Liu Wenyuan, Wu Shan, Lu Zhaoda

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024)

Abstract Organic electrolyte solution is the major component of Li metal and Li ion secondary batteries, and it has some important effect on the batteries' performance, such as reversible capacity, cycle properties and safety. A review on the anode stability, cathode stability and safety of organic electrolyte solutions was presented. Emphasis was focused on the compatibility of organic electrolyte solutions with the anode and cathode.

Key words Lithium metal and lithium ion secondary batteries, Organic electrolyte solution, Anode, Cathode, Safety

自 20 世纪 70 年代起, 人们对锂电池体系进行了广泛的研究和开发, 这些工作导致了一次锂电池的商品化应用获得了成功, 它极大地激励了国际电化学界对金属锂二次电池的研究和开发。至 80 年代中期, 研究工作者已经开发出一些金属锂二次电池样机, 但是金属锂二次电池中存在锂循环效率低和严重的安全性问题。90 年代初, 日本 SONY 公司首先提出采用能够嵌锂的碳材料替代金属锂负极, 从而在根本上解决了困扰金属锂二次电池体系的锂枝晶和安全问题。此后, 锂离子蓄电池迅速地实现了商品化, 并获得了巨大的成功。锂离子蓄电池的各种性能被不断地得到改进, 应用领域被不断地扩大, 这几乎完全阻止了人们对金属锂二次电池研究的热情。但相对于金属锂电极($3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、锂碳电极($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)理论比容量较低, 同时金属锂电极具有相对较低的价格, 因此, 随着锂离子蓄电池的不断成熟, 金属锂二次电池的研究与开发近年来也越来越多的引起人们的兴趣。同时对锂蓄电池的研究对锂离子电池性能的改善也有重要的作用。

有机电解液是构成锂及锂离子蓄电池的三大要素之一, 对锂及锂离子蓄电池的性能有着重

庄全超 男, 29 岁, 硕士, 助理研究员, 主要从事 LiPF_6 的产业化和有机电解液研究等工作。

2002-03-22 收稿, 2002-05-21 修回

要的影响。本文通过有机电解液的阳极稳定性、阴极稳定性和安全性三个部分讨论了对有机电解液性能的要求以及近年来有机电解液的研究现状。

1 有机电解液的负极稳定性

金属锂对有机电解液具有内在的热力学不稳定性,但有一定的动力学稳定性。这主要表现在有机电解液倾向于在金属锂表面发生还原反应,形成固体电解质相界面膜(Solid electrolyte interphase, 简称 SEI)。在金属锂上形成 SEI 的反应是非常有限的,在一次锂电池几乎无法通过常规的化学和电化学手段来测量。但金属锂电极在有机电解液中,界面阻抗的不断增大,而明显证实了它的存在。同时一些表面分析技术如 FT-IR、XPS、EDAX、AFM 等的研究结果也同样显示了 SEI 膜的存在。对一次锂电池而言,由于放电过程中 SEI 膜将被打破,锂电极阻抗很快降低,因此其对电池性能的唯一影响,只是表现为电压的滞后。然而在二次锂电池中,由于在电池循环过程中,金属锂电极表面积的不断扩大,形成 SEI 膜的反应将不断增加,这被描述为锂电极的不可逆循环效率,从而导致金属锂电极循环容量的衰减。这一过程几乎发生在所有的金属锂电极与锂合金电极二次锂电池中。

虽然在金属锂电极表面形成 SEI 膜的反应过程是非常微弱的,但是前人对它进行了广泛深入的研究和探讨。光谱学方法对锂电极的研究表明,在通常使用的有机电解液中,由于锂电极表面大量不同类型表面反应发生,导致锂电极表面的 SEI 膜是一呈“马赛克”状的多层结构。现场 AFM 对锂电极超微形态研究也显示了锂电极表面结构的复杂性^[1]。在不同的电解液中,锂电极表面发生不同的表面的反应,这些反应与溶剂、锂盐、杂质(H_2O 、 HF 等)以及反应产物在电解液中的溶解度有关。应该特别指出的是,除金属锂和有机电解液的直接反应外,锂电极表面的原始状态膜组分 Li_2O 、 LiOH 也会和亲电的烷基碳酸酯发生反应。因此在不同的电解液中锂电极的表面化学和形态结构是不同的。XPS 对刚制备的锂电极表面在 LiAsF_6 基烷基碳酸酯类有机溶剂电解液的研究分析表明,与 AFM 研究结果一致锂电极表面 SEI 膜为一多层结构,靠近锂电极表面的组分主要为一些低氧化态的无机物。在 EC: DEC 和 EC: DMC 基电解液中,EC 的还原过程在整个还原反应中处于主导地位,它的产物对在锂电极表面形成稳定的 SEI 膜起着非常重要的作用,尤其在 EC: DEC 基电解液中,由于 DEC 还原产物易溶于有机电解液中,使其显得尤为重要,这也表明 EC: DMC 基电解液比 EC: DEC 电解液具有一定的优越性。微量水的存在,它与锂电极的反应将会使溶剂和锂盐阴离子的还原反应受到抑制,同时它与 SEI 组分烷基碳酸锂的反应,对于增加 SEI 膜中 Li_2CO_3 的含量,改善 SEI 膜的性能有着重要的作用^[2]。

早期对有机溶剂与负极材料的相容性研究表明,2MeTHF、THF 与 LiAsF_6 组成的电解液体系与金属锂电极有较好的相容性,由于 THF 对金属锂具有较强的反应活性,尽管 THF- LiAsF_6 有较高的电导率,锂电极的循环效率仍然很低。2MeTHF 对锂电极反应活性相对较弱,因此尽管 2MeTHF- LiAsF_6 电解液的电导率小于 THF- LiAsF_6 电解液,锂电极在其中获得了较好的循环效率。在上述电解液体系中加入 2MeF 添加剂,能够明显改善锂电极的循环效率^[3]。MF 用在锂蓄电池中有很多优点,但 MF 在 Li 表面发生还原反应的产物主要为 HCO_2Li ,它易溶于 MF 中,不能够为锂电极提供有效的保护。由于它的强极性和对 Li 的较强的反应活性,因此 MF 或它与烷基碳酸酯、醚的混合溶剂作为电解液,锂电极的循环效率较差。当使用 CO_2 作为添加剂与 MF

组成溶剂时, 由于 CO_2 与 Li 反应生成 Li_2CO_3 形成稳定的 SEI 膜, 从而使电池能够得到较好的循环效率^[4]。Aurbach 等报道, 在 $\text{DN/LiAsF}_6/\text{TBA}$ 电解液中, 锂电即使在较高的放电速率下, 在其表面也能形成非常光滑、均匀致密的 SEI 膜。这主要是由于 DN 的还原产物中 DN 的低聚物、锂盐如醇基锂以及甲酸锂都是具有高弹性的组分, 可增加 SEI 膜的粘结力和韧性, 使之能够适应充放电过程中锂电形态的变化。但是要得到完全致密均一、无缺陷的 SEI 膜几乎是不可能的。因此在充放电过程中, 即使在 DN 基电解液中, 仍有小规模反应存在, 它最终导致了电池的破坏。DN 衍生物 2MeDN、4MeDN 在具有 DN 的优点的同时, 还有对锂电相对较为惰性的优点, 有可能成为金属锂二次电池的重要有机溶剂^[5]。

锂碳电极与金属锂电相比, 最主要的区别在于在锂碳电极中存在锂离子嵌入碳材料过程中, 伴随有有机溶剂的共嵌入问题。共嵌入的有机溶剂发生反应, 将导致石墨电极的剥落和电极性能的降低。许多研究者都认为 PC 易于在石墨化电极中发生共嵌入, 而且 PC 的分解电势小于相应的溶剂化嵌入锂离子的还原电势, 这种二元嵌入化合物是不稳定的, PC 将在石墨层间分解产生丙烯。导致石墨电极的剥落, 形成小的石墨颗粒, 进而导致石墨电极可逆容量下降。因此, 在 PC 基电解液中往往加入添加剂或共溶剂, 以在石墨电极表面形成稳定的 SEI 膜和抑制 PC 共插对电极的破坏。一些能够优先于 PC 在碳负极上发生还原的有机溶剂如 ES、PS、VC、CL-EC 和 F-EC 等, 能够在 PC 共嵌入碳负极前形成 SEI 膜, 从而能够抑制 PC 的共嵌入^[6]。Shu 等^[7]认为冠醚如 12-冠-4 能够抑制了 PC 或 EC 的双电子还原过程, 减少了它们分解气体的产生, 改善了石墨电极的 SEI 膜的结构, 提高石墨电极的可逆容量。因此单一溶剂 PC 不适合于用作石墨化电极的钝化剂, 而可能适合于不可石墨化碳, 如石油焦碳、低温硬碳等的有机电解液溶剂。而 EC 在石墨电极上的还原产物 $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 是一种致密的、高效的钝化剂, 它不仅能阻止溶剂分子共插对电极的破坏, 而且还具有较好的导电性能^[8]。许多不能单独作为 Li-C 电极溶剂(如 PC、DEC)的电解液中加入 EC 共溶剂均能获得较好的循环效率^[9]。因此 EC 基的烷基碳酸酯混合溶剂在石墨作为负极的锂离子电池中获得了广泛的应用。

2 有机电解液的正极稳定性

在锂及锂离子蓄电池中, 同样存在和负极类似的与正极有机电解液发生反应的问题。这个问题主要包括两个问题: (1)有机电解液和正极材料的相容性, (2)有机电解液对电极集流体的腐蚀作用。

为了获得较高的单体电池电压, 锂离子蓄电池的正极材料倾向于选择高电势的嵌锂化合物, 如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等, 而且锂蓄电池近年来也有同样的发展趋势。这就要求电解液应该具有足够的耐氧化稳定性, 研制能够应用于电池中具有热力学和动力学上具有稳定性的电解液是锂及锂离子蓄电池研究工作中最具有挑战性的一项工作。前人对此进行不少研究工作, 主要结果如下^[10,11]: 基于醚(例如四氢呋喃)的电解液易于发生氧化反应, 使有机溶剂发生聚合。如果在有机溶剂分子中引入一定的电负性基团例如氰基(CN^-)、碳酸根(CO_3^{2-})或酯基(RCOO^-)将会增加有机溶剂的耐氧化稳定性。氰基由于其键能高达约 930 kJ/mol, 使其具有很强的耐氧化稳定性, 乙氰具有最好的耐氧化稳定性, 即使在较高的电压下也难于被氧化。但是非常遗憾的是乙氰对锂不稳定, 使其在锂电池中未能得到应用。链状羧酸酯具有超过 4.5V 的氧化稳定电势, 但采用石墨

测试电极对阴极进行扫描时,发现在电压 0.6V 时,存在一还原反应峰,显示了溶剂的嵌入。羧酸内酯有在 3.2~5.1V 范围内的氧化稳定性,但和链状羧酸酯一样也有一还原反应峰存在。碳酸酯有超过 4.8V 的氧化稳定性,但一些链状碳酸酯有机溶剂和 PC 一样在石墨电极上也有还原峰出现。含硫有机溶剂如环丁砜和二甲亚砜在很高和很低电位都非常稳定,其中环丁砜被发现有很大的电化学稳定窗口(>6.1V)。有机碳酸酯类如 EC、DEC、DMC 等在高电压的锂离子电池中得到了应用,醚和羧酸酯尤其是环状醚则有可能在低电压的金属锂二次电池中获得应用。

进一步的研究表明,在正极材料的表面和负极材料表面一样可能也存在 SEI 膜。SEI 膜可能是由有机电解液与正极材料反应,或在正极上被氧化后的不溶产物沉积在电极上形成的;也有可能是有机电解液在负极上的还原产物,在使有机电解液饱和后沉积到正极材料的表面形成,该过程往往同时伴有电极材料晶格参数的改变。常用锂离子电池阴极材料在有机电解液中的电化学行为在一定程度类似锂电极或锂碳电极强烈依赖于其表面化学,该钝化膜的存在对于抑制电解液在正极材料上的进一步反应有着重要作用。Aurbach 等^[12]认为,经历循环后的正极材料表面的 SEI 组分中,部分可能来源于有机溶剂在负极上的还原产物。Kanamura 等^[13]用 SNFTIR 对 LiCoO_2 薄膜电极在 1mol/L LiClO_4 +PC 中的表面氧化过程进行研究,表明,当薄膜电极极化电压超过 4.1V(vs. Li/Li^+)以上时,吸附在薄膜电极表面的 PC 被氧化为一些含有羧基的有机化合物,其中一些羧基化合物以酸酐的形式沉积在薄膜电极表面。Ostrovskii 等^[14,15]报道,常用的锂离子电池阴极材料在和有机电解液接触过程中会自发的发生反应,在不存在外加电压的情况下,这些反应主要是溶剂分子和锂盐阴离子在电极上的还原反应,在电极表面形成钝化膜,该钝化膜的成分与电解液的组成有关,锂从电极材料中自发的脱嵌,是产生这一现象的原因。 $\text{LiNi}_{(1-y)}\text{Co}_y\text{O}_2$ 材料与有机电解液的自发反应速度较慢,反应产物主要是一些无机物,在 LiPF_6 -EC/DMC 电解液中,反应产物中可能还含有少量的溶剂聚合物。 LiMn_2O_4 对有机电解液显示出较强的反应活性,会引发溶剂分子的大量聚合。Matsuo 等^[16]报道, LiMn_2O_4 薄膜电极在纯溶剂 DMC 或 LiPF_6 -EC:DMC 电解液中,在超过 60°C 的温度下,在薄膜电极表面会形成一绝缘层,同时伴随有 LiMn_2O_4 在 DMC 和 LiPF_6 -EC:DMC 分别转化为 Mn_2O_3 和 λ - MnO_2 。表面增强拉曼光谱显示,绝缘层的主要组分为 LiMn_2O_4 与 DMC 或 LiPF_6 -EC:DMC 电解液发生亲核反应产生的含有醇基、羧基、碳酸酯等具有聚合物结构的混合物。

有机电解液对正极集流体的腐蚀,会造成循环效率的降低和循环容量的不断降低,该问题可用低速扫描伏安法或者电位阶跃技术来进行研究。Iwakura 等^[17]用上述方法和交流阻抗技术,研究了不同集流体薄片在 1mol/L LiPF_6 和 1mol/L LiClO_4 的 1:1EC+DEC 有机电解液中的腐蚀行为。研究结果表明,高纯铝(纯度 99.99%)在 LiPF_6 基有机电解液有最好的耐腐蚀效果,不锈钢(304)、Cu、Fe 等在 LiClO_4 基有机电解液中,当电压超过 3.5V 时,均显示出较强的腐蚀。与高纯铝相比,在 LiClO_4 基有机电解液中,Ti 不仅存在较强的腐蚀,而且存在较高的阻抗。同样,在 LiPF_6 基有机电解液中,虽然不锈钢的腐蚀较弱,但其阻抗也高于高纯铝。因此,高纯铝是最佳的电极集流体材料。Kanamura 等^[18]报道,Al 在 PC 基 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 的电解液中,当阴极电压超过 3.8V 以上时(vs. Li/Li^+),存在较严重的腐蚀问题。这主要是由于 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 不能够在 Al 表面形成较好的钝化膜。添加少量的 HF 以在 Al 表面形成新的钝化膜,抑制 Al 的腐蚀,效果并不理想。但 Al 在 PC 基 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}$ 不存在腐蚀问题,

这可能主要由于 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}$ 具有较大的阴离子半径, 电荷得到高度分散的原因。Yang 等^[19]则研究了 Al 在 PC 基电解液中, 不同锂盐对其腐蚀行为的影响发现, 锂盐为 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 时均存在不同程度的腐蚀, 而锂盐为 LiPF_6 、 LiBF_4 时则不存在此类问题。

3 有机电解液的安全性

锂离子电池的安全性问题的解决是电池获得广泛应用的前提, 这是因为应用在锂离子电池中的有机电解液需要经历长期的循环过程, 电解液的稳定性强烈影响电池的长期循环性能。有机电解液的安全性主要包括其热稳定性、对环境的影响等, 其中有机电解液的热稳定性对电解液的性能和电池的设计有着重要的影响。它主要包括三个方面问题: (1)有机电解液自身的热稳定性问题; (2)有机电解液与阳极材料相互作用产生的热稳定性问题; (3)有机电解液与阴极材料相互作用产生的热稳定性问题。Botte 等^[20]用 DSC(差式扫描量热计)研究了 $\text{LiPF}_6\text{-EC:EMC}$ 的热稳定性, 研究结果表明, $\text{LiPF}_6\text{-EC:EMC}$ 的热稳定性不仅与锂盐的浓度有关, 而且溶剂的浓度、加热速率对其也有重要影响。Sloop 等^[21]研究了 1Mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$ (摩尔比 1:1)电解液在 85°C 的热分解反应, 研究结果表明, 它具有与 PF_5 和 EC:DMC 混合溶剂反应相类似的结果, 都生成棕色溶液和气体产物, 对二者反应产物的 GC 分析表明, 二者反应产物也非常类似, 都含有 EC 和 DMC 单聚物以及 EC 的二聚物。氢 ^1H NMR 谱显示反应产物中还含有一些齐聚醚。Richard 等^[22]用 ACR 研究了 MCMB(中间介稳相碳珠)/ $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}(33:67)/\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 电池体系的热稳定行为, 研究结果表明, $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}(33:67)$ 大约在 190°C 左右出现自加热现象; 含有 PVDF 的锂化 MCMB 在 $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}(33:67)$ 放电时, 在 80°C 开始出现放热现象, 并且存在两个释热峰, 分别归因于 SEI 亚稳态组分的分解和新的 SEI 的形成。 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 充电到 4.3V(115mAh/g)时, 在上述电解液体系中, 大约在 140°C 左右时出现自加热现象。因此可以认为在这一电池体系中, 有机电解液和阳极的相互作用是引起电池体系自加热的主要原因。MacNeil 等对 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $x\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}(0 < x < 1.5)$ 相互作用的研究结果表明, 它们之间的反应速度随着 LiPF_6 浓度的增加而增加, 因此降低 LiPF_6 的浓度, 能够改善锂离子电池的热行为^[23]。对 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 和 $x\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}(0 < x < 1.5)$ 相互作用的研究结果表明, 随着 LiPF_6 浓度的增加, 电极和溶剂的反应速度减小^[24]。

参考文献

- [1] Cohen Y S, Cohen Y, Aurbach D. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(51): 12282~12291.
- [2] Schechter A, Aurbach D. Langmuir, 1999, 15(9): 3334~3342.
- [3] Aurbach D, Zaban A, Golfer Y et al. Journal of Power Sources, 1995, 54: 76~84.
- [4] Ein-Eli Y, Aurbach D. Journal of Power Sources, 1995, 54: 218~288.
- [5] Aurbach D, Zinigrad E, Teller H et al. J. Electrochem. Soc., 2000, 147 (4): 1274~1279.
- [6] Jeong S, Inaba M, Mogi R et al. Langmuir, 2001, 17(26): 8218~8286.
- [7] Shu Z X, Mcmillan R S, Murray J J. Electrochem. Soc., 1993, 140(6): L101~103.
- [8] Aurbach D, Zaban A, Schechter A et al. J. Electrochem. Soc., 1995, 142 (9): 2882~2890.
- [9] Aurbach D, Markovsky B, Weissman I et al. Electrochimica. Acta, 1999, 45: 67~86.
- [10] Blogren G E. Journal of Power Sources, 1999, 81~82: 112~118.
- [11] Abraham K M. Electrochimica. Acta. 1993, 38(9): 1233~1248.
- [12] Aurbach D, Markovsky B, Levi M D et al. Journal of Power Sources, 1999, 81~82: 95~111.
- [13] Kanamura K, Toriyama S, Shiraishi S et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 419: 77~84.
- [14] Ostrovskii D, Ronci F, Scrosati B et al. Journal of Power Sources, 2001, 94: 183~188.

- [15] Ostrovskii D, Ronci F, Scrosati B et al. *Journal of Power Sources*, 2001, 103: 10~17.
- [16] Matsuo Y, Kostecki R, McLarnon F. J. *Electrochem. Soc.*, 2001, 148(7): A687~A692.
- [17] Iwakura C, Fukumoto Y, Inoue H et al. *Journal of Power Sources*, 1997, 68: 301~303.
- [18] Kanamura K, Umegaki T, Shiraishi S et al. *Journal of The Electrochem. Soc.*, 2002, 149(2): A185~A194.
- [19] Yang H, Kwon K, Devine T M. J. *Electrochem. Soc.*, 2000, 147(12): 4399~4407.
- [20] Botte G G, White R E, Zhang Z. *Journal of Power Sources*, 2001, 97~98: 570~573.
- [21] Sloop S E, Puugh J K, Wang S et al. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(4): A42~A44.
- [22] Richard M N, Dahn J R. *Journal of Power Sources*, 1999, 79: 135~142.
- [23] MacNeil D D, Dahn J R. J. *Electrochem. Soc.*, 2001, 148(11): A1211~A1215.
- [24] MacNeil D D, Dahn J R. J. *Electrochem. Soc.*, 2001, 148(11): A1205~A1210.