

锂离子二次电池电解液的研究进展 ——电解液与电池的安全保护

左晓希 刘建生[#] 李伟善 南俊民

(华南师范大学化学系 广州 510631 [#]广州市天赐高新材料科技有限公司 广州 510760)

摘 要 由于锂离子二次电池相对于其它的二次电池具有更高的能量密度和对环境的友好性,已经广泛地应用到人们的生活当中。然而,锂离子二次电池使用的是有机电解液,其带来的安全问题已成了人们关注的焦点。本文就开发高性能的电解液以提高电池安全性方面的研究作一简要的概述。

关键词 锂离子二次电池 电解液 安全性能

Progress in the Research of Non-aqueous Electrolyte for Li-ion Battery——Electrolyte and the Safety of Battery

Zuo Xiaoxi, Liu Jiansheng[#], Li Weishan, Nan Junmin

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 51063)

([#]Guangzhou Tianci High-Tech. Materials Co. Ltd, Guangzhou 510760)

Abstract Compared to other secondary batteries, Li-ion battery has a higher capacity and cycle-ability, and friendly to environment, so it is widely accepted by the people. Therefore the safety of the battery due to the application of organic electrolyte has become the focus of research. The recent process in the high quality electrolyte to improve the safety of battery is reviewed in this paper.

Key words Lithium-ion battery, Non-aqueous electrolyte, Safety

作为绿色能源的二次电池,锂离子二次电池在近十多年得到了迅猛的发展。由于其相对于Ni-MH、Ni-Cd及铅酸电池具有更高的能量密度和体积比能量,已经广泛应用于移动通讯、电动机车,航空航天及国防军事等领域。与其它的二次电池不同的是,锂离子二次电池使用的是有机电解液,由于有机电解液的导电率低,溶剂易挥发、易燃,所以电池在不当时使用时如过充、短路易发生安全问题。

电池在过充时,过量的锂离子从正极脱出,嵌入或沉积到负极上,使得两个电极的热稳定性变差,正极倾向于分解,释放出的氧气能够催化电解液的分解,产生大量热;负极上沉积的活性锂易与溶剂反应放热,使化学能转换成热能,电池的温度迅速升高,很容易发生爆炸。所以锂离子二次电池的安全问题受到人们的广泛关注。

电池在不当时使用时的放热反应跟电池使用的材料^[1]及电池的充放电制度^[2]有关,因此设法提高电池材料(电解液、正负极及隔膜)的性能及限制充放电的电流,是解决电池安全性能的根本

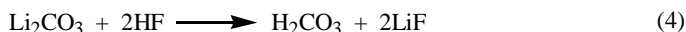
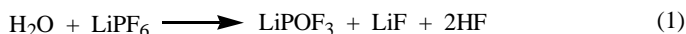
左晓希 女, 28 岁, 博士生, 现从事锂离子电池材料研究。 E-mail: zuoxiaoxi@sohu.com

2003-01-23 收稿

思路。对电池的安全保护常采用以下三种方法：一是在电池的充电器或电池的组件中添加一个电路以防止电池的过充^[3]，过充时由于电池内部气压的升高启动外电路切断内部的电路，或是在电池上连接一热敏电阻^[4]，在电池的温度升高时会增加电池的内阻从而切断电流；二是利用隔膜^[5]，电池在过充或短路时，温度的升高使隔膜熔化，关闭其中大量的小孔，从而切断电流，这需要选择适当的隔膜，因为在大电流时，产生的热量很大，即使是隔膜封闭后，电池的温度还会继续上升，电池的安全性能依然得不到有效的保障；第三种方法是利用化学法，即通过调整电解液的组成，来达到改善电池安全性的目的。本文就电解液与电池的安全性能的研究进展作一简要概述。

1 提高电解液的纯度

电解液中微量杂质存在，特别是含有质子的杂质如 H_2O 、 HF 、 CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等，对电池性能的影响非常大。即使是 10^{-6} 级含量的水，它的存在也能使电解液中的溶质水解，特别是当溶质是 LiBF_4 和 LiPF_6 时，水解反应会产生 LiF 沉淀，从而减少电解液中的活性锂，如式(1)所示；水还能与电极的 SEI 膜(固相电解质膜)发生反应^[6]，如式(2)所示：



产生的 HF 也能与 SEI 膜上的 ROCO_2Li 及 Li_2CO_3 ^[7] 反应，如式(3)、(4)所示。 Li_2CO_3 是 SEI 膜提高电池循环性能最有效的组成之一，它的溶解会降低 SEI 膜的稳定性，减少电池的循环性能，同时这些带质子的杂质还能与负极上在过充时沉积的锂反应产生 H_2 ，使电池的内压升高，带来安全隐患。所以这些含质子杂质的脱除是非常关键的。到目前，人们可以采用适当的方法把这些杂质除到 10ppm 以内，甚至 1ppm。由于电解液一般是采用碳酸酯作溶剂，有较强的吸水能力，所以电解液在包装运输及使用过程中应严禁与空气接触，以免引入水分。

O_2 是电解液中危害较大的另一种杂质。电解液在过充状态下，电极的电位很高， O_2 的存在容易引发电解液的分解^[8]，产生气体及热量。除此之外， N_2 也能与锂反应放热，所以设法脱除电解液中的 O_2 和 N_2 也能提高电池的安全性。

2 调整电解液的组成

电池在过充时，电极的电位较高($>4.3\text{V}$, vsLi/Li⁺)，容易引发溶剂的分解，反应使电池的温度升高，引起溶剂蒸汽压的上升，从而增大电池的内压，这是引发电池安全问题的直接原因。故提高电池安全性能的一个有效方法是提高电池电解液中溶剂的分解电压及沸点。曾用于电解液的溶剂有二乙氧乙烷、1, 3-二氧环戊烷、乙醚，四氢呋喃，2-甲基四氢呋喃、甲酸甲酯、乙酸甲酯等^[9,10]，由于它们的沸点低或分解电压低，所以没有得到应用。目前电解液一般采用的溶剂是各种碳酸酯的混合溶剂。由于各种碳酸酯的性能不一，有研究认为调整溶剂在电解液中的含量可提高电池的过充安全性。PC(碳酸丙烯酯)和 DEC(碳酸二乙酯)在充放电过程中能嵌入到石墨负极中并发生分解反应，如果减少 PC 和 DEC 在电解液中的含量，或采用适当的溶剂配比，

可以提高电池的安全性能^[11,12]。

Appel 等经过研究发现胺基甲酸酯具有良好的热稳定性, 闪点高, 沸点高, 黏度低, 分解电压高, 与 PC、EC 等混合时对锂盐溶解性好, 且溶解 CO₂、SO₂ 的能力强, 采用它们作溶剂, 能提高电池的稳定性、安全性和循环寿命, 若胺基上的烷基部分或全部氟化, 则稳定性更好^[13]。

砜, 特别是不对称的环状砜, 具有熔点低, 沸点高, 特别是其分解电压高($\geq 5.8\text{V vs. Li/Li}^+$), 有文献报道它与 EC 混合作溶剂, 也能提高电池的安全性及稳定性^[14]。也有报道认为, 含有沸点高, 分解电压高的有机硼酸酯溶剂的电解液在提高电池的稳定性方面有着极大的应用潜力^[15]。

目前商业化的锂离子二次电池中, 由于 LiClO₄ 氧化性强, LiBF₄ 的热稳定性差, 所以两者都很少使用。目前, 常采用的电解液溶质大多是 LiPF₆, 但 LiPF₆ 的热稳定性也不理想, 容易受热分解, 与水发生反应, 电解液中的 HF 就是 LiPF₆ 与水反应产生的杂质。所以, 研究开发出新的有机盐来取代 LiPF₆ 或消除电解质中存在的 HF, 从而提高电解液的热稳定性及 SEI 膜的稳定性, 也是提高电池安全性能的一条途径^[16,17]。

3 采用添加剂

在电解液中加入功能添加剂以提高电池的过充安全性能是目前锂离子二次电池研究的一大热点。相对其它方法, 加入功能添加剂既能有效地提高电池的安全性能, 又不会增加电池的成本。添加剂按其作用原理可分为以下几种: 一种是吸附型添加剂, 即可以吸附电解液中的 H₂O 和 HF 等含质子的杂质, 这些添加剂能与 H₂O 和 HF 形成氢键, 或与之反应生成没有危害的杂质。Takechi 等研究发现^[18], 采用含有 Si-N 键的有机硅烷化合物和乙缩醛化合物作添加剂能提高电池的安全性能, 可能是因为这两种添加剂能与 H₂O 和 HF 反应, 并生成对电池性能无危害的物质。他们还认为在电解液中加入碳化二亚胺 R₁N=C=NR₂ 类化合物(R₁、R₂ 为 H 或含有碳氢的基团)可以改善电池的性能^[19], 因为其中的 C=N 双键能与水形成氢键, 而 PF₆⁻ 又与氢键相连形成一种络合物, 从而阻止了 HF 的产生。此外, 溶液中微量的咪喃、2-甲基咪喃也能与 H₂O、HF 形成氢键^[20], 消除了杂质的反应活性。也有研究认为在电解液中加入碱性物质来俘获质子^[21], 如 Li₂CO₃、LiAlO₂、Li₂SO₃、LiOH、Li₂O 及有机胺等的加入, 可提高电池的稳定性。

增加电池的内阻, 减少或切断过充时的电流, 可大大提高电池的安全性能。一些芳香族化合物在 4~6V(vsLi/Li⁺)时发生聚合^[22], 若电解液中加入少量的芳香族化合物, 在正常情况下不会影响电池的性能, 当电池过充时会发生聚合反应, 聚合物在正极表面形成一层绝缘膜, 它的生成能够增加电池的内阻, 从而限制电流过大, 起到了保护电池的作用。同时, 这些化合物聚合时会产生气体, 增加电池的内压, 启动电池外部的保护装置, 切断电路。此外, 当有足够量的聚合物生成时, 它们会将电池的正负极连接起来, 使电池内部缓慢放电, 从而使电池彻底处于安全状态。

在电解液中加入氧化还原缓冲剂, 消耗过充电流, 抑制电极的过充反应, 是实现电池过充保护的另途径。大电流过充时, 负极上沉积活泼锂, 正极会因过度脱锂而产生晶格形变而变得不稳定, 这样正负极都易与电解液反应发生剧烈反应, 产生大量热, 迅速升高电池的温度, 引发爆炸。若在电解液中加入氧化还原添加剂, 可在正负极间消耗电流抑制过充反应, 氧化还原产生的热量会使电池的隔膜熔化, 而导致隔膜的孔径关闭, 从而在电池内部形成断路。在有

机化合物中原子间都是以共价键形式连接, 发生氧化反应时会产生未成对电子, 这时化合物一般是不稳定的, 如果这个未成对电子处于离域轨道, 同时被几个原子共用, 化合物就会变得稳定, 因此这类氧化还原剂一般是采用芳香族化合物, 如六乙烯基苯^[23], 噻蒎^[24], 吩嗪^[25]等。有报道认为, 碳酸氯乙烯也可作为这一类的添加剂^[26], 但这种过充保护法受过充电流的限制, 电流超过其理论电流时, 电池的安全问题得不到保障。

4 结束语

锂离子二次电池已经逐渐存在于人们生活中的每一个角落, 电池的安全问题也因此受到了人们极大的关注。目前商业中主要采用在电池上外加电路的方法, 这既增加了电池的成本, 同时电池的外形设计受到了限制。因此从电解液组成上研究解决过充安全的问题, 已经成了锂离子二次电池研究中的一个热点, 在实际中也得到了应用。若在电极上增加一层性能类似热敏电阻的电阻层, 正常情况下不影响电池的性能, 高温时能大大增加电池的内阻, 再结合添加剂技术, 这样, 电池的安全性能应该完全可以得到保证。

参考文献

- [1] A L Randolph, J P Marus, S T Esther et al. J. Power Sources, 2001, 97-98: 681~684.
- [2] S Yoshiyasu, T Kiyonemi, N Akira. J. Power Sources, 2001, 97-98: 693~670.
- [3] S Oishi, T Abe, T Nagaura et al. USP: 4 943 497, 1990.
- [4] K Yoshihiro, O Osaka, M Katshiko. EP: 0 973 213, 2000.
- [5] V Ganesh, M Jason, P Shekhar. J. Power Sources, 1999, 77: 34~37.
- [6] D Aurbach, Y Gofer, M Ben-Zion. J. Electroanal. Chem., 1992, 339: 451~461.
- [7] D Aurbach, A Zaban. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: L108: 451~455.
- [8] K Kumai, H Miyashiro, Y Kobayashi. J. Power Sources, 1999, 81-82: 715~721.
- [9] D Aurbach, O Yourgman, Y Carmeli et al. J. Power Sources, 1993, 43: 47~55.
- [10] D Aurbach, Y Ein-Eli, B Markovsky. J. Electrochem. Soc., 1994, 141: 603~610.
- [11] A Omaru, S Fujita, K Yokoyama. USP: 5 561 005, 1996.
- [12] S S Zhang, T R Jow, G L Henriksen. J. Power Sources, 2002, 107: 18~22.
- [13] W Appel, S Pasenok. USP: 6 159 640, 2000.
- [14] A Angell, R S Charles. USP: 6 245 465, 2001.
- [15] C A Angell, S S Zhang, K Xu. WO: 9 716 862, 1997.
- [16] Y Ein-Eli, S R Thomes, V R Koch. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 1159~1166.
- [17] Y Ein-Eli, V.R.Koch. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 2968~2975.
- [18] K Takechi, T Shiga. USP: 6 235 431, 2001.
- [19] K Takechi, A Koiwai, T Shiga. USP: 6 077 628, 2000.
- [20] L G Scanlon, W Krawiec, A T Yentas. Electrochimica. Acta, 1995, 40: 2431~2440.
- [21] M Y Saidi, F Gao, J Barker et al. USP: 5 846 673, 1998.
- [22] H Mao, D Wainwright. USP: 6 074 776, 2000.
- [23] M Lain, R J Neat. USP: 6 387 571, 2002.
- [24] K Abraham, J J Rohan, C C Foo et al. USP: 5 858 573, 1999.
- [25] F Tvan-Van, M Provencher, Y Choquette et al. Electrochimica Acta, 1999, 44: 2789~2793.
- [26] A Naji, J Ghanbaja, P Willmann et al. Electrochimica Acta, 2000, 45: 1893~1899.