

锂离子电池电解液添加剂的发展与展望

郑洪河 秦建华 郭宝生 徐仲榆[#]

(河南师范大学化学与环境科学学院 新乡 453007 [#]湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410082)

摘 要 综述了锂离子电池电解液添加剂的研究现状, 将添加剂分为成膜添加剂、导电添加剂、阻燃添加剂和多功能添加剂四类, 并分别从物质结构和作用机制方面进行了系统的探讨, 比较了不同添加剂的使用条件和性能, 展望了添加剂在锂离子电池未来发展中的前景。

关键词 锂离子电池 电解液 添加剂 碳阳极

Development and Prospects of The Additives in Electrolytes of Lithium Ion Batteries

Zheng Honghe, Qin Jianhua, Guo Baosheng, Xu Zhongyu[#]

(College of Chemistry & Environmental Sciences, Henan Normal University, Xinxiang 453007)

([#] College of Materials' Sciences and Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract The current status of the additives used in lithium ion battery electrolytes was reviewed. The additives were assorted into film-forming additives, conductive additives, flame-retardant additives, and multifunctional additives. Each group has been systematically discussed in terms of structural characteristics and electrochemical mechanisms. The utilizing condition and effects of some different additives were compared. The prospect of the additives used in non-aqueous electrolyte in the future was predicted.

Key words Lithium ion batteries, Electrolytes, Additives, Carbon anode

纵览化学电源的发展历史, 任何电源系统在其技术走向成熟之际都要使用添加剂。添加剂的使用可以显著提高电池的某些宏观性能, 包括电极容量、倍率充放电性能、正负极匹配性能、循环性能或安全性能等。随着锂离子电池技术的迅速发展和应用范围的进一步拓宽, 一些关键技术亟待解决, 添加剂在锂离子电池中的应用已势在必行, 并已经在不同方面取得了进展, 相关研究也因而日益活跃^[1~5]。本文综述了锂离子电池电解液添加剂的研究现状, 比较了不同添加剂的性能, 展望了添加剂的发展方向和前景, 以期对今后的研究工作有所裨益。

1 添加剂概述

在化学电源中使用的少量非储能材料, 可以显著地改善电池的某些性能, 这些少量物质称为添加剂。添加剂具有针对性强、用量小的特点, 能在不提高或基本不提高生产成本、不改变生产工艺的情况下, 显著改善电池的某些宏观性能。自从 CO₂^[6]首次被用作锂离子电池电解液的添加剂开始, 人们对添加剂的选择、使用和优化已经做了大量的探索和尝试, 电解液添加剂

郑洪河 男, 36 岁, 博士, 副教授, 从事高能电池的物理化学研究。E-mail: hhzheng@mail.com

河南省杰出青年科学基金项目(04120001100)与河南省杰出人才创新工程基金项目(040302500)

2003-09-12 收稿, 2004-02-24 接受

的选择逐渐成为近年来锂离子电池研发中的一个热点, 添加剂的种类和数量也因而得到了迅速的发展。

从添加剂的物质种类上看, 锂离子电池电解液的添加剂包括有机添加剂和无机添加剂。有机添加剂具有与锂离子电池电解液互溶性好、优化效果佳和使用方便等优点, 引起了人们足够的重视并得到了迅速的发展。相比之下, 无机添加剂的选择面临着较大的局限性。从室温存在形式上看, 添加剂分为气体添加剂、液体添加剂和固体添加剂。气体添加剂的使用使电池内压升高, 对电池的安全性不利, 与电解液有较好互溶性的液体或固体添加剂引起了人们更大的兴趣。从添加剂的作用机制上看, 添加剂可以分为成膜添加剂、导电添加剂、阻燃添加剂和多功能添加剂。

2 添加剂的分类

2.1 成膜添加剂(Film-forming additives)

固体电解质相间界面(solid electrolyte interphase,简称 SEI)膜在锂离子电池中具有特别重要的意义, SEI 膜的化学组成、结构、织构和稳定性等物理化学性质是决定锂离子电池碳负极/电解液相容性的关键^[7~10], 优化 SEI 膜性质, 实现电解液与电极间良好的相容性和拓宽电解液的种类是锂离子电池的重要发展方向之一, 解决这一问题的关键是选择和制备优良的成膜添加剂, 使电极在首次充电过程中先于溶剂化锂离子插层建立起优良的 SEI 膜, 允许锂离子自由进出电极而溶剂分子无法穿越, 从而阻止溶剂分子对电极的破坏, 提高电极的嵌脱锂容量和循环寿命。

碳负极在含有添加剂的有机电解液(碳酸丙烯酯, 即 PC 为例)中有四种反应形式, 即: 添加剂在电极界面还原形成 SEI 膜的反应(反应 1)、溶剂分子与 Li^+ 共嵌入石墨层间的三元石墨层间化合物(GIC)的形成反应(反应 2)、溶剂分子在电极表面和石墨层间的还原反应(反应 3)和 Li^+ 进入石墨层间的嵌层反应(反应 4), 各种反应形式发生的电位范围如图 1 所示。可见, 要保证 Li^+ 嵌层反应的顺利进行, 反应 1 必须具有适当的反应电位和反应强度以有效地抑制反应 2 和反应 3, 但又不能影响反应 4 的顺利进行, 这就同时又要求反应 1 的还原产物必须很好地钝化电极表面并具有良好的电子绝缘性、导 Li^+ 性、稳定性和优良的机械性能。许多有机添加剂和无机添加剂都是重要的成膜添加剂。

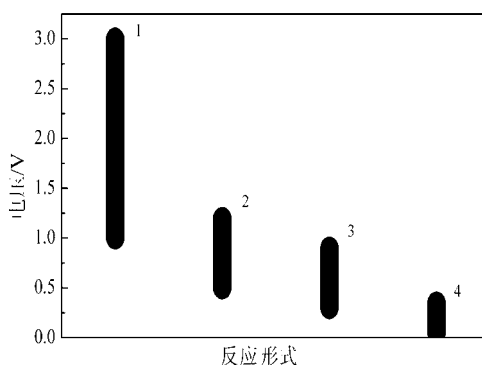


图 1 含添加剂的电解液体系中各种电化学反应的电位范围

Fig.1 Approximate potential ranges of different electrochemical reactions in electrolytes containing additives

1 SEI 膜的生成反应; 2 三元石墨层间化合物(GIC)的形成反应; 3 溶剂还原分解反应; 4 锂离子嵌层反应

2.1.1 有机成膜添加剂 硫代有机溶剂是重要的有机成膜添加剂, 包括亚硫酰基添加剂和磺酸酯添加剂。ES(ethylene sulfite, 亚硫酸乙烯酯)、PS(propylene sulfite, 亚硫酸丙烯酯)、DMS(dimethyl sulfite, 二甲基亚硫酸酯)、DES(diethyl sulfite, 二乙基亚硫酸酯)、DMSO(dimethyl sulfoxide, 二甲亚砜)都是常用的亚硫酰基添加剂^[11~13], 笔者研究了亚硫酰基添加剂存在下石墨电极界面的 SEI 膜机制, 发现添加剂活性基团的吸电子能力是决定添加剂在电极表面 SEI 膜形成电位的重要因素, 而与 Li^+ 在电解液中的溶剂化状况无关。Ota 等^[11]证实了亚硫酰基添加剂还原分解形成 SEI 膜的主要成分是无机盐 Li_2S 、 Li_2SO_3 或 Li_2SO_4 和有机盐 ROSO_2Li , 并利用 TPD-GC/MS、XPS 及 SEM 等化学分析得知: SEI 膜的组成与电流密度密切相关, 在高电流密度下, 首先生成无机 SEI 膜, 此时有锂离子开始嵌入, 随后又生成有机 SEI 膜; 在低电流密度下, 1.5V 开始形成有机 SEI 膜, 之后不再有无机盐的生成。Wrodnigg 等^[12]比较了不同亚硫酰基化合物的电化学性能, 发现其在碳负极界面的成膜能力大小依次为: $\text{ES} > \text{PS} > \text{DMS} > \text{DES}$, 指出链状亚硫酰基溶剂不能用作 PC(propylene carbonate, 碳酸丙烯酯)基电解液的添加剂, 因为它们不能形成有效的 SEI 膜, 但可以与 EC(ethylene carbonate, 碳酸乙烯酯)溶剂配合使用, 高粘度的 EC 具有强的成膜作用, 可承担成膜任务, 而低粘度的 DES 和 DMS 可以保证电解液优良的导电性。磺酸酯是另一种硫代有机成膜添加剂, 不同体积的烷基磺酸酯如 1,3-丙烷磺酸内酯、1,4-丁烷磺酸内酯、甲基磺酸乙酯和甲基磺酸丁酯具有良好的成膜性能和低温导电性能, 是近年来人们看好的锂离子电池有机电解液添加剂。

卤代有机成膜添加剂包括氟代、氯代和溴代有机化合物。这类添加剂借助卤素原子的吸电子效应提高中心原子的得电子能力, 使添加剂在较高的电位条件下还原并有效钝化电极表面。卤代 EC、三氟乙基膦酸[tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphite, 简称 TTFP]、氯甲酸甲酯、溴代丁内酯及氟代乙酸乙酯等都是这类添加剂^[14~16]。在 PC 基电解液中加入 10% 的 1,2-三氟乙氧基乙烷[1,2-bis-(trifluoroacetoxy)-ethane, 简称 BTE]后, 电极在 1.75V(vs. Li/Li^+)发生成膜反应^[16], 可有效抑制 PC 溶剂分子的还原共插反应, 并允许锂可逆地嵌入与脱嵌, 提高碳负极的循环效率。氯甲酸甲酯、溴代丁内酯的使用也可以使碳负极的不可逆容量降低 60% 以上。

其它有机溶剂: 碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate, 简称 VC)是目前研究最深入、效果理想的有机成膜添加剂。Aurbach^[17]在 1mol/L 的 $\text{LiAsF}_6/\text{EC}+\text{DMC}(1/1)$ 电解液中加入 10% 的 VC 后, 利用分光镜观察电极表面, 证实 VC 在碳负极表面发生自由基聚合反应, 生成聚烷基碳酸锂化合物, 从而有效抑制溶剂分子的共插反应, 同时对正极无副作用。Matsuoka 等^[18]研究了 VC 在 1 mol/L 的 $\text{LiAsF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$ (ethyl methyl carbonate, 乙基甲基碳酸酯)(1/2)电解液中的作用, 证实 VC 可使高定向热解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, 简称 HOPG)电极表面裂缝的活性点失去反应活性, 在 HOPG 电极表面形成极薄的钝化膜(厚度小于 10nm), 该钝化薄膜是由 VC 的还原产物组成, 具有聚合物结构。另据 Sony 公司的专利报道, 在锂离子电池非水电解液中加入微量苯甲醚或其卤代衍生物, 能够改善电池的循环性能, 减少电池的不可逆容量损失, 这是因为苯甲醚和电解液中 EC、DEC(diethyl carbonate, 二甲基碳酸酯)的还原分解产物 RCO_3Li 可以发生类似于酯交换的基团交换反应, 生成 CH_3OLi 沉积于石墨电极表面, 成为 SEI 膜的有效成分, 使得 SEI 膜更加稳定有效, 降低循环过程中用于修补 SEI 膜的不可逆容量^[19]。

2.1.2 无机成膜添加剂 虽然 CO_2 ^[6]首次被用作锂离子电池添加剂,改善碳负极与电解液相容性的研究,但优良的无机成膜添加剂的种类和数目至今仍然十分有限。 CO_2 在电解液中溶解度小,使用效果并不十分理想;相比之下, SO_2 的成膜效果和对电极性能的改善十分明显,但与电池处于高电位条件下的正极材料相容性差,难以在实际生产中使用。无机固体成膜添加剂的研究最近也有了一些进展,Shin 等^[20]在 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 体系中添加饱和 Li_2CO_3 后,电极表面产生的气体总量明显减少,电极可逆容量明显提高。Choi 等^[21]利用 SEM、EDX 和 FT-IR 研究电极表面结构与组成的变化,认为 SEI 膜的形成是 Li_2CO_3 在电极表面沉积和溶剂还原分解共同作用的结果。 Li_2CO_3 的加入一方面有助于电极表面形成导电性能优良的 SEI 膜,同时也在一定程度上抑制了 EC 和 DEC 的分解反应。在 LiClO_4 作锂盐电解质的电解液中加入少量 NaClO_4 ,也可以降低电极不可逆容量,改善循环性能,这是因为 Na^+ 的加入改变了电解液内部 Li^+ 的溶剂化状况和电极界面成膜反应的形式,SEI 膜的结构得到了优化的缘故^[22]。

2.1.3 代表性成膜添加剂的比较 表 1 列出了一些代表性成膜添加剂的名称、作用体系、最佳用量和改进效果等情况,可见,虽然有效的成膜添加剂种类很多,但不同添加剂的作用体系、用量和改进效果的差别十分明显。值得一提的是,这些负极友好添加剂对正极材料的电化学性能的影响还不十分明确,事实上只有 VC 和 ES 的情况有零星的文献报道。

表 1 代表性成膜添加剂的比较
Tab.1 Comparison of some typical film-forming additives

名称	状态	种类	作用体系	最佳用量	改进效果
ES	液体	有机	PC	3%~5%	首次充放电效率达 92.9%
PS	液体	有机	PC	~5%	首次充放电效率接近 90%
VC	液体	有机	EC+DMC	~2%	电极容量和寿命均明显提高
苯甲醚	液体	有机	EC+DEC	~1.6%	首次充放电效率达 90% 左右
N,N-二甲基三氟乙酰胺 DMTFA	液体	有机	PC	~5%	有效抑制 PC 分子的嵌入
1,2-三氟乙氧基乙烷(BTE)	液体	有机	PC	~10%	循环效率达 99.1%(5 次), 10 次后可达 100.0%
碳酸氯乙烯酯(Cl-EC)	液体	有机	EC+PC	~5%	显示出了长的循环寿命,充放电效率可达 90%
12-冠-4 醚(12-Cr-4)	液体	有机	PC+EC	~0.35mol/L	改善 SEI 膜的结构和电极循环性能
SO_2	气体	无机	PC,DMC,EC	~20%	大幅度提高电极可逆容量
CO_2	气体	无机	PC	饱和	明显改善电极循环性能
Li_2CO_3	固体	无机	EC+DEC	饱和	减少气体生成和电极首次不可逆容量.

2.2 导电添加剂(Conductive additives)

电解液的高电导率是减小 Li^+ 的迁移阻力、提高电池倍率充放电性能的重要保证。提高电解液的电导率,特别是低温条件下的电导率对拓宽锂离子电池的应用范围,实现其在偏远和高寒地区的应用具有特别重要的意义^[23]。选择合适的导电添加剂是实现这一目标的重要途径,导电添加剂的作用是添加剂分子与电解质离子发生配位反应,促进锂盐的溶解和电离,减小溶剂化锂离子的 Stokes 半径。这些配体添加剂按其在电解液中与电解质离子的作用情况可分为阳离子配体、阴离子配体和中性配体。

2.2.1 阳离子配体 阳离子配体主要用于实现对 Li^+ 的优先溶剂化,减小 Li^+ 的 Stokes 半径,如胺类、冠醚类和穴状配体等,这些物质一般具有较大的施主数(donor number, 简称 DN),能够和锂离子发生较强的配位和螯合作用,电解液的电导率可在大范围内显著增长,例如 NH_3 和一

些低分子胺类^[24]可以显著提高电解液的电导率,但由于强烈的配合作用,这类添加剂在电极充电过程中往往伴随严重的配体共插,对电极破坏性很大。乙酰胺及其衍生物^[25]和含氮芳香杂环化合物,如对二氮(杂)苯与间二氮(杂)苯及其衍生物^[26]等具有相对较大的分子量可避免配体的共插,在有机电解液中添加适量的这类物质,能够明显改善电池性能。冠醚类、穴状配体^[27]可以有效配合阳离子,增加解离度和减小 Li^+ 与溶剂分子间的相互作用。例如 12-冠-4^[28]加入电解液体系中形成配位数为 4 的环状配位化学物,配位数满足了 Li^+ 在液态体系中的配位个数,从而实现了锂盐电解质阴阳离子对的有效分离,能显著改善碳负极在 PC、MF(ethyl formate, 甲酸乙酯)和 THF(tetrahydrofuran, 四氢呋喃)等溶剂基电解液中的电化学性能。

2.2.2 阴离子配体 阴离子配体主要是一些阴离子受体化合物,如硼基化合物,它们能够与锂盐阴离子如 F^- 、 PF_6^- 等形成配合物,减小 Li^+ 与阴离子间的相互作用,增加 Li^+ 迁移数,减小阴离子迁移数和降低阴离子电化学活性。Lee 等^[29]曾报道合成了 $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F})\text{O}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_4)\text{O}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)$ 等一系列氟代烷基硼化物,这类化合物可使 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 和 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{Li}$ 在 DME(dimethoxy-ethane, 二甲氧基乙烷)溶液中的电导率显著提高。和阳离子配体相比,阴离子配体更加有效,因为它和阴离子配体配位后,既可提高电解液的电导率,又可增加 Li^+ 迁移数。但由于缺乏合适的阴离子配体,这方面的研究基础比较薄弱,发展方向就在于合成新的阴离子受体化合物。

2.2.3 中性配体 中性配体化合物主要是一些富电子基团键合缺电子原子 N 或 B 形成的化合物,如氮杂醚类和烷基硼类。在电解液中使用这类添加剂可以通过对电解质离子的配合作用同时提高电解液中阴、阳离子的导电性,对电解液电导率的提高效果因而非常明显。如 $[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_3\text{B}$ 和 $(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_3\text{B}$ 不仅可将 LiF 在 EC+DMC(1/2)溶剂体系中的电导率从 0 分别提高到 $1.35 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 和 $3.58 \times 10^{-3}\text{S/cm}$,也可将 LiCl 和 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 在 EC+DMC(1/2)溶剂体系中电导率大大提高,如图 2 所示。这一事实表明,中性配体化合物的出现使一些结构简单、价格低廉和对环境友好的锂盐在锂离子电池中的应用变为可能,开辟了修饰电解液的新途径^[30]。

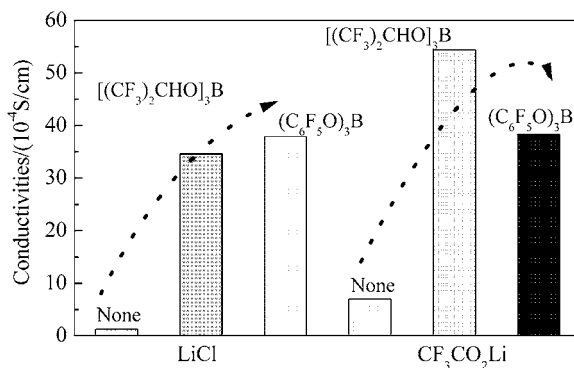


图 2 LiCl 和 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 在含有不同添加剂 EC+DMC(1:2)溶剂体系中电导率^[30]

Fig.2 Conductivities of LiCl and $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ in EC+DMC(1:2) solvent with and without presence of different additives^[30]

2.3 阻燃添加剂(Flame-retardant additives)

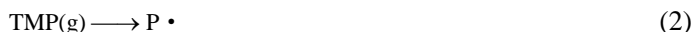
安全性问题是锂离子电池市场创新的重要前提,特别是在电动汽车等领域的应用对电池的安全性提出了更高、更新的要求。锂离子二次电池在过度充放电、短路和大电流长时间工作的情况下放出大量热,这些热量成为易燃电解液的安全隐患,可能造成灾难性热击穿(热逸溃)甚

至电池爆破^[31]。阻燃添加剂的加入可以使易燃有机电解液变成难燃或不可燃的电解液，降低电池放热值和电池自热率，同时也增加电解液自身的热稳定性，避免电池在过热条件下的燃烧或爆炸。因此，阻燃添加剂的研制已经成为最近三年来锂离子电池添加剂研究的重要方向^[32]。

锂离子电池电解液阻燃添加剂的研究源于高分子聚合物的阻燃剂，由于被阻燃物质的存在状态不同，其阻燃机制与高分子材料的阻燃机制有所不同。目前，为人们认可的锂离子电池阻燃添加剂的作用机理是自由基捕获机制。低沸点的有机阻燃剂^[33~35]如三甲基磷酸酯(trimethyl phosphate, 简称 TMP)，在受热的情况下首先气化：



气态 TMP 分子受热分解释放出阻燃自由基(如 $\text{P} \cdot$ 自由基)：



生成的阻燃自由基有捕获体系中氢自由基的能力：



从而阻止碳氢化合物燃烧或爆炸的链式反应的发生。显然，阻燃剂的蒸气压和阻燃自由基的含量是决定阻燃剂阻燃性能的重要指标；被阻燃溶剂的蒸气压和含氢量在很大程度上决定其易燃程度。因此，阻燃一定量的有机溶剂所需阻燃剂的最少用量因阻燃剂和被阻燃物质性质的不同而不同。图 3 为 TMP 阻燃剂阻燃 EC、PC、 γ -BL(γ -丁内酯)、DEC、EMC、DME(乙二醇二甲醚)溶剂所需的最小用量，可见，被阻燃溶剂的沸点越低、蒸气压越高、含氢量越大，所需阻燃剂的用量也就越大。除 P 外，F 也是优良的阻燃元素，所以锂离子电池阻燃添加剂大多是含 P 或 F 的有机化合物，如有机磷化物^[33~35]、有机氟化物^[16,36]、以及氟代烷基磷酸酯^[15,37]等。

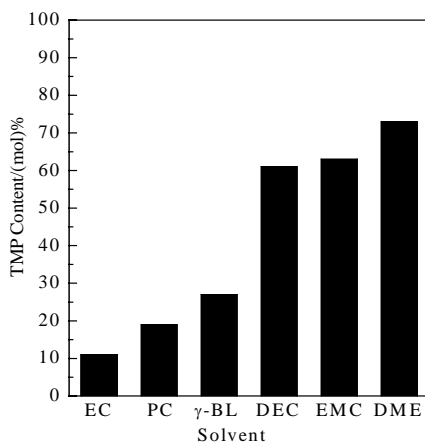


图 3 TMP 阻燃剂阻燃不同有机溶剂所需的最小用量^[35]

Fig.3 The minimum TMP content needed to maintain non-flammability of different organic solvents^[35]

有机磷化物^[33~35]包括烷基磷酸酯类、磷腈类化合物以及磷取代基的化合物、磷-氮键化合物，如三甲基磷酸酯(trimethyl phosphate, 简称 TMP)、三乙基磷酸酯(triethyl phosphate, 简称 TEP)、六甲基磷腈(hexamethyl phosphazene, 简称 HMPN)等，都是优良的阻燃剂。多数磷基阻燃剂电化学稳定性差，容易在碳负极表面发生类似于 PC 的还原分解，且粘度较高，加入后降低电解液的电导率，因而限制了其在锂离子电池中的应用。日本普利司通研制了以磷和氮为基本原料的

磷氮烯添加剂, 在电解液中加入 5% 可以使电解液产生难燃性或不可燃性的效果, 且不影响电池本身的电化学性能, 估计近年来将有较大的市场需求。

有机氟代化合物^[16,37]具有较高的闪点, 同时氟取代氢原子后降低溶剂分子的含氢量, 降低溶剂的可燃性, 添加到有机电解液中可以提高电解液的闪点, 有助于改善电池在受热、过充电状态下的安全性能。Yokoyama 等^[36]在其专利中指出氟代环状碳酸酯类化合物, 如 $\text{CH}_2\text{F}-\text{EC}$ 、 CHF_2-EC 和 CF_3-EC 都具有较好的化学和物理稳定性, 较高的闪点和介电常数, 能够很好的溶解锂盐电解质并与其它有机溶剂混溶, 添加这类有机溶剂也可表现出良好的电化学性能。

卤代烷基磷酸酯如氟代烷基磷酸酯^[15,37]是既有 P 元素又有 F 元素, 烷基上的 H 被 F 取代后, 其电化学稳定性和热稳定性得到增强。和以上两类化合物比较起来, 不仅阻燃效果更加明显, 借助氟化基团也有助于电极界面形成稳定的 SEI 膜。三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯[tris-(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate, 简称 TFP]、二(2,2,2-三氟乙基)-甲基磷酸酯[bis-(2,2,2-trifluoroethyl)-methylphosphate, 简称 BMP] 都是理想的锂离子电池阻燃添加剂, 不仅使 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}(1/1)$ 电解液变得不易燃, 同时也保证了电解液的电导率和优良的电化学性能^[37]。美国 Illinois 技术研究所用甲醇和六氯环三磷酸合成的卤代磷酸酯可以在基本上不影响电池电性能的前提下使电池自热率降低 70%^[38]。

2.4 多功能添加剂(Multifunctional additives)

同时具有上述两种以上功能的添加剂称之为多功能添加剂。多功能添加剂是锂离子电池的理想添加剂, 这类添加剂可以从多方面改善电解液的性能, 对提高锂离子电池整体电化学性能具有突出的作用, 正在成为未来添加剂研究和开发的主攻方向。

事实上, 现有的某些添加剂本身就是多功能添加剂, 例如, 12-冠-4^[28]加入 PC 溶剂后, 一方面可提高 Li^+ 的自身导电性, 同时利用冠状配体在电极表面的亲电子作用使得 Li^+ 在电极界面与溶剂分子反应的可能性大大降低, 冠醚对 Li^+ 的优先溶剂化作用抑制了 PC 分子共插, 电极界面 SEI 膜得到优化, 减少了电极首次不可逆容量损失。此外, 氟化有机溶剂、卤代磷酸酯如 BTE^[16]和 TTTP^[15]加入电解液后, 不仅有助于形成优良 SEI 膜, 同时对电解液具有一定的甚至明显的阻燃作用, 改善了电池多方面的性能。从电解液体系的近期发展来看, 在保证电解液电导率的前提下, 合成、选择和优化既具有优良的成膜作用, 又有很好的阻燃作用, 且不影响正极材料电化学性能的多功能添加剂将是近阶段锂离子电池跨越式发展的前提。

3 展望

随着近年来锂离子电池工业的迅速发展, 新型添加剂的研究与开发已经成为锂离子电池研究中一个活跃的领域, 并在国内外取得了进展。同时, 还有一些添加剂如防止过充电添加剂、控制电解液中水和 HF 的添加剂, 在本文中没有作为重要的添加剂种类进行探讨, 是因为这些添加剂的发展现状和未来的地位还不足以和上述四种添加剂并列。添加剂用于锂离子电池的研究目标是进一步提高电池的整体电化学性能, 实现锂离子电池的跨越式发展和市场创新, 拓宽锂离子电池的应用范围。从这个意义上讲, 多功能添加剂将成为未来添加剂发展的主体方向, 要实现这一目标, 必须正确把握该领域的发展方向, 力争在选择、合成和优化添加剂性能方面取得新的突破。

参考文献

- [1] G Nadeau, X Y Song, M Masse et al. J. Power Sources, 2002, 108: 86~96.
- [2] Y X Wang, S Nakamura, K Tasaki et al. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 4408~4421.
- [3] S Komaba, N Kumagai, Y Kataoka. Electrochem. Acta, 2002, 47(8): 1229~1239.
- [4] T Nakajima, M Mori, V Gupta et al. Solid State Sciences, 2002, 4: 1385~1394.
- [5] R V Morford, E C Kellam, A Michael et al. Solid State Ionics, 2000, 133: 171~177.
- [6] T Osaka, T Momma, Y Matsumoto et al. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(5): 1709~1713.
- [7] D Fauteux. Electrochem Acta, 1993, 38: 1199~1210.
- [8] E Peled, D Goldnitsky, G Ardel et al. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: L208~210.
- [9] 徐仲榆, 郑洪河. 电源技术, 2000, 24(3): 171~177; 24(5): 295~301.
- [10] E Peled, C Menachen, D Bar-Tow et al. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: L4~7.
- [11] H Ota, T Sato, H Suzuki et al. J. Power Sources, 2001, 97-98: 107~113.
- [12] G H Wrodnigg, T M Wrodnigg, M Winter et al. Electrochem. Commun., 1999, 1: 148~150.
- [13] G H Wrodnigg, J O Besenhard, M Winter. J. Power Sources, 2001, 97~98: 592~594.
- [14] Z X Shu, R S McMillan, J J Murray et al. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(7): 2230~2234.
- [15] S S Zhang, K Xu, T R Jow et al. J. Power Sources, 2003, 113: 166~172.
- [16] M Winter, W K Appel, B Evers et al. Monatshefte fur Chemie, 2001, 132: 473~486.
- [17] D Aurbach, K Gamolsky, B Markovsky et al. Electrochem. Acta, 2002, 47(9): 1423~1439.
- [18] O Matsuoka, A Hiwara, T Omi et al. J. Power Sources, 2002, 108: 128~138.
- [19] 黄文煌, 严玉顺, 万春荣 等. 电源技术, 2001, 25(2): 91~93.
- [20] J S Shin, C H Han, U H Jung et al. J. Power Sources, 2002, 109: 47~52.
- [21] Y K Choi, K Chung, W S Kim et al. J. Power sources, 2002, 104: 132~139.
- [22] S Komaba, T Itabashi, B Kaplan et al. Arcachon. France, 2003, 9: 14~19.
- [23] B V Ratnakumar, M C Smart, S Surampudi. J. Power Sources, 2001, 97-98: 137~139.
- [24] G Herlem, B Fahys. J. Electrochem. Acta, 1996, 41: 2753~2759.
- [25] H Horiuchi, M Tsutsumi, I Watanabe et al. JP: 10064584 A, 1998.
- [26] M Tsutsumi, H Horiuchi, I Watanabe et al. USP: 5731106. 1998.
- [27] D P Wilkinson, J R Dahn. USP: 5130211, 1992.
- [28] Z X Shu, R S McMillan, J J Murray. J. Appl. Electrochem., 1996, 41: 2753~2759.
- [29] H S Lee, X Q Yang, C L Xiang. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(8): 2813~1818.
- [30] X Sun, H S Lee. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(3): A355~A359.
- [31] M N Richard, J R Dahn. J. Electrochem. Soc., 1999, 146: 2068.
- [32] K Xu, M S Ding, S S Zhang et al. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(5): A622~626.
- [33] K Xu, S S Zhang, J L Allen et al. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(8): A1079~1082.
- [34] R V Morford, E C Kellam, M A Hofmann et al. Solid State Ionics, 2000, 133: 171~174.
- [35] X M Wang, E Yasukawa, S Kasuya. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(10): 1058~1065.
- [36] K Yokoyama, T Sasano, A Hiwara. USP: 6010806, 2000.
- [37] K Xu, M S Ding, S S Zhang et al. J. Electrochem. Soc., 2003, 150(2): A161~169.
- [38] J Prakash, C W Lee, K Amine. USP: 6455200 B1, 1999.