

# 二次锂离子电池电解质研究的进展

刘建生<sup>1</sup>, 左晓希<sup>2</sup>, 戴子林<sup>1</sup>, 李桂英<sup>1</sup>

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510651; 2. 华南师范大学化学系, 广东 广州 510653)

**摘 要:** 综述了二次锂离子电池电解质研究的发展概况, 介绍了电解质溶剂、溶质及固体电解质的研究情况, 讨论了电解质应具备的性质及发展方向。

**关键词:** 二次锂离子电池; 电解质; 研究进展

**中图分类号:** TM911.18 **文献标识码:** A

二次锂电池具有能量密度大、电压高、放电电压平稳、工作温度范围宽( $-40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、低温性能好、储存寿命长等优点, 已经引起人们的高度重视。目前二次锂电池的研究和发展方向是选择在高容量下能可逆脱嵌锂的稳定的正负极材料以及与正负极有良好相容性的电解质。本文介绍近年来国内外对电解质的研究情况。

电解质与电极的相容性在很大程度上影响二次锂离子电池的循环效率、循环寿命和安全性。电解质如与负极反应, 会导致电池自放电, 在负极表面生成一层膜, 降低负极的效率, 还可能形成不平的表面而引起锂的枝晶生长, 导致电池内部短路。所以, 研究合适的电解质组分, 对提高电池性能, 具有重要的意义。

## 1 电解质的有机溶剂

首先, 电解质的溶剂对负极必须是惰性的, 如果溶剂与负极反应会降低电池的循环效率; 选择溶剂的另一个条件是安全因素, 即溶剂必须有很高的分解电压, 这就要求溶剂须有较高的介电常数, 较低的黏度, 沸点要高, 冰点要低, 在较大的温度范围内保持稳定。其次, 溶剂还需具有其它适宜的物理和化学性能, 如蒸汽压低, 稳定性好, 无毒和不易燃等。二次锂电池电解质的有机溶剂比较多, 如醚、环醚、聚醚、酯、砜、碳酸烷烯酯、有机硫酸酯、硼酸酯、有机腈、有机硝基化合物等<sup>[1]</sup>。表1为几种常见溶剂的性质<sup>[2]</sup>。从表1数据可知, EC(碳酸乙烯酯)、PC(碳酸丙烯酯)的熔点、介电常数和黏度比较大, 而其它几种溶剂的介电常数和黏度都较小。为了提高电解质的电导率, 在实际应用中常把两种溶剂搭配使用, 以改善电池的低温性能和常温放电率。由于EC、PC、DMC、DEC、DME和DEE的分解电压都比较高( $\geq 5\text{ V, vs Li/Li}^+$ ), 故4 V二次

收稿日期: 2001-03-12

作者简介: 刘建生(1973-), 男, 湖南衡阳人, 助理工程师, 硕士。

锂离子电池的电解质常用这几种溶剂。

把 EC 和 PC 分别与 DMC,DEC,DME,DEE 混合,以  $\text{LiClO}_4$  或  $\text{LiPF}_6$  为溶质配制电解质,在  $-20\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$  测定它们的电导率。EC 与 DEE 的混合溶液在  $0\text{ }^\circ\text{C}$  以下,电导率迅速下降,且底层结冰;虽然 EC 和 DMC 的熔点都较高,但 EC 与 DMC 的混合溶液在这个温度范围内没有结冰,且呈现较好的导电性<sup>[3]</sup>。每种溶剂与 EC 混合的电解质电导率比与 PC 混合的电解质电导率大,这是因为 EC 的介电常数比 PC 的大,在 EC 混合溶液中锂盐的离子离散常数大的缘故。DME,DEE,DMC,DEC 分别与 EC 和 PC 混合的溶液电导率  $\gamma$  大小循序相同,依次为  $\gamma(\text{DME})>\gamma(\text{DEE})\approx\gamma(\text{DMC})>\gamma(\text{DEC})$ 。电解质的循环性能也是含 EC 的电解质比含 PC 的电解质的好,两类溶液的循环寿命的趋势一样,即  $\text{DMC}\gg\text{DME}>\text{DEE}>\text{DEC}$ <sup>[2]</sup>。DEC 和 DMC 分别与 PC,EC 混合制备的电解质的性能相差较大,这是因为 DEC 与负极的反应比 DMC 与负极的反应活泼。由于在 DEC 中  $\text{Li}^+$  不能可逆地嵌入到石墨电极中去,DEC 的还原产物溶解在电解液中,故电解质的性能差。在 DMC 中  $\text{Li}^+$  的循环性也比较差,但当这两种溶剂与 EC 混合后,电解质的性能提高很大。由上述可知,EC 与 DMC 混合液的循环性能最好;在 EC 与 DEC 的混合溶液中, $\text{Li}^+$  的循环性虽然很差,但 Li 电极还是稳定的, $\text{Li}^+$  也可以可逆地嵌入到石墨电极中去。这是因为 EC 的还原产物是有机锂和碳酸盐,这些物质在溶液中是不溶的,沉积在锂或 Li-C 电极上形成一层稳定的钝化膜,从而保护电极不被进一步腐蚀。故在含有 EC 的电解质中锂的循环效率是很高的<sup>[4]</sup>。

表 1 几种溶剂的性质  
Table 1 Properties of several solvents

溶剂	$\epsilon$	$\eta$ / $10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$	$\rho$ / $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	熔点 / $^\circ\text{C}$	沸点 / $^\circ\text{C}$	分解电压 <sup>1)</sup> /V
Propylene carbonate(PC)	64.4	2.54	1.2069	-49	241	5.8
Ethylene carbonate(EC)	95.3	2.53	1.3208	36	238	5.8 <sup>2)</sup>
Dimethyl carbonate(DMC)	3.12	0.6	1.07	3	90	5.7
Diethyl carbonate(DEC)	2.82	0.75	0.974845	-43	127	5.5
1,2-Dimethoxy ethane(DME)	5.5	0.45	0.86	-58	82.5	4.9 <sup>2)</sup>
1,2-Diethoxy ethane(DEE)	5.1	0.65	0.8417	-74	121.4	4.7 <sup>2)</sup>
1,3-Dioxolane(DOL)	6.74	0.6	1.0647	-97.2	75.6	4.3
2-Methyl-1,3-dioxolane(2MeDOL)	4.39	0.54	1.06	-95	74	3.8
4-Methyl-1,3-dioxolane(4MeDOL)	4.4	0.54	0.982	-	82	4.1
Tetrahydrofuran(THF)	7.58	0.46	0.889	-108.5	66	4.3
2-Methyl tetrahydrofuran(2MeTHF)	6.2	0.46	0.86	-75	78	4.2
2,5 Dimethyl tetrahydrofuran(diMeTHF)	-	0.72	0.833	-	90	4.0

注: 1)vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  的分解电压; 2)与 PC 按体积比 1:1 混合。

在 EC 与 DMC 的混合液中,两者的配比不同,电解质与电极的相容性也不一样。对锂负极,DMC 含量越高,锂表面的电阻越大,因为 EC 含量低,电极表面溶质锂盐的还原产物  $\text{LiF}$  的含量升高,而  $\text{LiF}$  的电阻是很大的。对于石墨负极,当电解质中 EC 和 DMC 的体积比为 1:1 时,循环效率最稳定。DMC 的含量越高,循环效率降低。在许多实验中,DMC 的含量越高,容量随循环而下降。石墨电极的高容量主要是因为表面膜的主要成分由 EC 还原的有机锂盐和

碳酸盐组成,故膜很稳定<sup>[4]</sup>。另外,在电解质中,添加  $\text{CO}_2$  或  $\text{LiCO}_3$ ,会使电解质的性能更好,使负极表面膜更稳定<sup>[5]</sup>。改变碳负极的结构,可以减少在石墨初始嵌锂时电解质的分解<sup>[6]</sup>;或者通过添加掩蔽剂来抑制电解质的分解,如冠醚。因为冠醚可以螯合碱金属,阻止溶剂嵌入到碳负极中去,从而阻止其分解<sup>[6]</sup>。这两种方法都可以提高负极表面膜的稳定性。

## 2 电解质的溶质

为保证电解质具有较好的导电性,溶质的溶解度要大。因为大的阴离子有利于提高溶解度,所以用于电解质的溶质都含有大的阴离子,例如  $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$  等。在电极上这些阴离子不易被氧化或还原,表现出较高的电化学稳定性<sup>[7]</sup>。另外,溶质还须具有良好的稳定性,并且无毒。目前,用于锂离子电池电解质溶质的锂盐有  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$  等。在 EC 或 DMC 中,几种电解质锂盐的分解电压都比较大( $\geq 5.0 \text{ V}$ , vs  $\text{Li/Li}^+$ ),分解电压大小顺序为  $U(\text{LiPF}_6) > U(\text{LiBF}_4) > U(\text{LiAsF}_6) > U(\text{LiClO}_4)$ <sup>[2]</sup>。EC 与 DMC 混合液的电导率  $\gamma$  也比较高( $> 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),电导率的相对大小顺序为  $\gamma(\text{LiAsF}_6) \approx \gamma(\text{LiPF}_6) > \gamma(\text{LiClO}_4) > \gamma(\text{LiBF}_4)$ 。表 2 为在  $20^\circ\text{C}$ 、浓度  $1 \text{ mol/L}$  的条件下,这几种溶质在 EC 与 DMC 的混合溶液中的电化学性质。从表 2 中可以看出,  $\text{LiPF}_6$  是在 EC 与 DMC 溶剂中最好的溶质,目前商业上用的都是这种体系。但是这几种溶质都有自身的缺点。 $\text{LiClO}_4$  溶液在热力学上是不稳定的,容易发生爆炸。固体  $\text{LiPF}_6$  不稳定,由于在溶液中分解产生微量的  $\text{LiF}$  和  $\text{PF}_5$ ,易引起环醚的聚合,导致溶液的分解及  $\text{LiF}$  沉积到电极上使电极的电阻增大,因而必须添加试剂加以防止。 $\text{LiAsF}_6$  有毒,而  $\text{LiBF}_4$  的导电性和循环性差<sup>[8]</sup>。因此,研究一些大的阴离子,特别是大的有机锂盐作为替代物是很有必要的。

表 2 几种溶质在 EC 与 DMC 混合液中的电化学性质

Table 2 Electrochemical properties of several solutes in EC and DMC

溶质	电导率/ $(10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})$	分解电压(vs $\text{Li/Li}^+$ )/V	循环寿命(次) <sup>1)</sup>
$\text{LiClO}_4$	80	4.9	480
$\text{LiBF}_4$	50	5.1	150
$\text{LiPF}_6$	99	5.5	680
$\text{LiAsF}_6$	10.0	5.2	不能循环

注: 1) 为  $\text{Li/LiMn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$  电池循环寿命。

## 3 电解质的研究动态

对溶剂的研究之后发现<sup>[9]</sup>,以卤化的有机溶剂作为添加剂,能提高电池的性能。因为卤化的有机溶剂在初始嵌锂过程中能在碳负极表面形成一层非常稳定的钝化膜保护电极,从而减少容量的损失。砒也是一种很好的电解质溶剂,它的化学性能和电化学性能都很稳定,对碳负极非常稳定,分解电压比较高( $> 5 \text{ V}$ , vs  $\text{Li/Li}^+$ ),同时具有很高的离子电导率和较低的挥发性。用它作二次锂离子电池的溶剂可提高电池的寿命和安全性,特别是非对称非环状的碳原子数少的脂肪砒<sup>[1]</sup>,例如  $1 \text{ mol/L LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  溶于甲乙砒中,其电导率为  $1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,

分解电压  $U > 5.5 \text{ V (vs Li/Li}^+)$ , 部分碳原子氟化后稳定性更好, 如  $1 \text{ mol/L LiClO}_4$  溶于  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{CH}_3$ , 电导率为  $1 \times 10^{-2.5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 分解电压  $U > 5.8 \text{ V (vs Li/Li}^+)$ 。若以 EC 或 PC 作共溶剂, 还可提高其导电性。

硼酸酯在溶解能力、稳定碱金属离子方面表现出很大的潜力<sup>[10]</sup>。在某些情况下, 它还能稳定其它溶剂不被阴极分解, 如 1,3 丙烯硼酸乙二醇酯, 含有两个相连的硼酸基, 与 EC 按体积比 1:2 混合,  $1 \text{ mol/L LiClO}_4$  溶液电导率为  $1.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 分解电压  $U > 5.8 \text{ V}$ ; 将金属锂浸于  $100^\circ\text{C}$  的该溶液中数天, 仍然闪亮, 说明对锂有很好的稳定性。有机锂盐  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiBO}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})_2$  由于具有较大的阴离子半径, 小的晶格能, 因而它们的溶解性很好。由于这些阴离子的极化能力小, 分子间通过共价键离子化, 所以相对路易斯盐具有更高的化学稳定性。它们的大阴离子表现出低的阴离子溶剂共嵌现象和较大的电荷离域能力, 使其具有良好的电化学稳定性, 阴离子与 Li 的反应微弱<sup>[7]</sup>。因而它们将会是现常用溶质很好的替代物。

固体电解质也是目前研究的一个重点, 因为液体电解质存在安全隐患, 如溶剂易挥发, 易燃, 漏液易引起爆炸, 而全固体锂电池则不存在这些问题。如果使用固体电解质, 电池的体积更小, 体积比表面大, 形状更容易控制, 固体电解质比较容易制备, 在液体电解质中加入聚合物即可制备。研究固体电解质, 主要是提高其电导率、加工性能、机械强度、热稳定性、电化学稳定性和 Li/电解质界面的稳定性等。一般应用电解质的聚合物有聚醚、聚氧乙烯、聚酰亚胺、聚丙烯腈、聚硅氧乙烷以及它们的共聚物等<sup>[11]</sup>。

目前, 聚合物固体电解质一般含有聚烯, 如聚氧乙烯(PEO)、聚氧丙烯(PPO), 这些聚合物是晶体聚合物, 但是这些聚合物与锂盐组成的电解质只有在高温下才有较高的离子电导率。在室温下, 其电导率较低。提高电导率的方法之一就是使用无定形聚合物, 如交连 PEO 或 PPO, 制备嫁接或网状结构的聚合物, 再在电解质中加入有机溶剂, 这样可降低电解质的内阻, 提高电导率( $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>[11]</sup>; 提高固体电解质性能的另一途径是减少界面电荷转移电阻, 提高界面的稳定性。在  $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{EC}+\text{聚偏二氯乙烯}$  的胶体电解质中加入少量( $w=1\%$ )的氰乙基化的多糖酶或聚乙烯醇减少界面电阻( $260\sim400 \Omega$ ), 而电导率不变, 可减少能量的损失<sup>[12]</sup>。

聚偏氟乙烯 PVdF 是一种热塑性聚合物, 把它作为电解质的聚合物, 可使电解质具有很好的性能, 如以  $\text{PVdF}/(\text{EC}/\text{PC})-\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  组成的电解质在室温下的电导率达  $2.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 其应力强度为  $6.9 \text{ MPa}$ , 电化学稳定性也比较好<sup>[13]</sup>。

## 结 语

综上所述, 二次锂离子电池电解质须具有良好的稳定性和导电性。提高电解质电导率的方法有两种, 一是选择介电常数高、黏度低的溶剂, 其次是利用阴离子大且稳定性良好的锂盐, 提高溶质的溶解性。所选的溶剂须具有较高的分解电压, 与电极的相容性良好, 这是研究电解质首先考虑的问题。相对液体电解质, 固体电解质具有更好的安全稳定性, 所以开发电导率高、与电极相容性好的固体电解质是目前研究的一个重点。

随着电子和通讯产品的小型化和可移动化, 对轻型高能二次锂或锂离子电池的开发研究已经成为当今化学能源工作者的研究热点。随着对锂或锂离子电池正极和负极材料的不断突破, 会不断有性能更高、更稳定的正负极材料出现。研制对正负极有良好相容性、电导率更高、更安全的电解质将是一个不断发展的课题。

## 参考文献:

- [1] Angell Charles A, Xu Kang, Kovalev Igor p, *et al.* Non-aqueous electrolyte solvents for secondary cells[P]. WO: 99/19932, 1999-04-22.
- [2] Hayashi K, Nemoto Y, Tobishima S, *et al.* Mired solvents electrolyte for high lithium metal secondary cells[J]. *Electrochimica Acta*, 1999,44(14):2337.
- [3] Tarascon J M, Guyomard D. A study on electrolytes for lithium-ion cells[J]. *Solid State Ionic*, 1994,69:293.
- [4] Aarbach D, Markovsky B, Shechter A, *et al.* The study of electrolyte solutions for rechargeable Li-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1996,143:3809.
- [5] Fong R, John J. Electrolytes for high secondary lithium-ion batteries[P]. U S: 5 028 500, 1991-07-02.
- [6] Wilkinson D P. The study of electrolyte for secondary lithium-ion battery[P]. U S: 5 130 211, 1992-07-14.
- [7] Gores H J, Barthel J M G. Nonaqueous electrolyte solutions: New materials for devices and process based on recent applied research[J]. *Pure Appl Chem*, 1995,67(6):919.
- [8] Watanabe H, Nohma T, Nakane I, *et al.* Investigation of an electrolyte for lithium secondary batteries with lithium-containing manganese dioxide as positive material[J]. *J Power Source*, 1993,43-44:217-221.
- [9] Slau, Zhi X, Mcmillon, *et al.* Electrolyte for a secondary cell[P]. U S: 5 529 859, 1994-04-15.
- [10] 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.
- [11] Tsutomu T, Kitakatsuragi-gun. Solid polymeve electrolyte and preparation method therefor [P]. EP: 0 893 836, 1998-05-19.
- [12] Nagasubramanian, Ganesan. Cyanoethylated compounds as additives in lithium/lithium-ion batteries [P]. U S: 5 989 748, 1998-05-08.
- [13] Jiang Z, Carroll B, Abraham K M. Study of some polyvinylidene fluride electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 1997,42(17):2667.

## Progress in study on the electrolytes used in secondary Li-ion batteries

LIU Jian-sheng<sup>1</sup>, ZUO Xiao-xi<sup>2</sup>, DAI Zi-lin<sup>1</sup>, LI Gui-ying<sup>2</sup>

(1. *Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China;*

2. *Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510653, China)*

**Abstract:** In this paper, the general progress in study on the electrolytes used in secondary Li-ion batteries is reviewed, the solvents and solutes for the electrolytes and the solid electrolytes are described regarding to their study, the required properties of a proper electrolyte is also discussed.

**Key words:** Secondary Li-ion batteries; electrolyte; progress in study