

## 知识介绍

# 有机电解液在锂离子电池中的 充放电机理

卢星河<sup>1,2</sup>, 唐致远<sup>1</sup>, 韩冬<sup>2</sup>, 张娜<sup>1</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 河北工程学院化学系, 河北 邯郸 056038)

**摘要:** 讨论了锂离子电池充放电过程中有机电解液的电化学行为, 研究发现, 有机电解液会在电极活性材料表面发生电化学反应而形成聚合物钝化层(SEI膜), 其厚度和疏密性与电解液的组成及充放电制度有关; 其组成和电化学性能还将直接影响锂离子电池的充放电容量和循环寿命。通过改变电解液的导电锂盐成分、有机溶剂组成和加入极性添加剂等方法可优化电解液的电化学特性, 从而可有效控制该钝化层的成膜过程、膜组成与膜结构, 提高锂离子电池的充放电及循环性能。

**关键词:** 锂离子二次电池; 有机电解液; 固体电解质相界面膜; 添加剂; 稳定性

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)05-0067-03

## Mechanism of electrochemical behaviors of anhydrous organic electrolyte in lithium-ion batteries

LU Xing-he<sup>1,2</sup>, TANG Zhi-yuan<sup>1</sup>, HAN Dong<sup>2</sup>, ZHANG Na<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Department of Chemistry, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

**Abstract:** The behavior of electrochemistry for the anhydrous organic electrolyte is discussed, the polymer passivation layer, namely solid electrolyte interphase film is formed by anhydrous organic electrolyte solutions on the surface of the electrode active materials through the electrochemical reaction. The thickness and density of the passivation film is related to the composition of electrolyte solution and its charge-discharge system, and directly influence the charging-discharging capacity and cycle life of the lithium-ion batteries. The electrochemical characteristics of the electrolyte solutions are optimized by changing the composition of the conducting salt and the organic solvent or adding polar additive, which can control the film forming process, composition and its structure effectively, and improve the charge-discharge performance of the lithium-ion batteries.

**Key words:** lithium-ion secondary battery; electrolyte solution; solid electrolyte interphase film; additives; stability

锂离子二次电池自1991年商品化以来发展迅猛。为保证离子导电性和锂离子在正负极活性材料中的嵌脱过程, 常选用有机电解液作为锂离子电池的离子导电媒介。常用的锂盐电解质有  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$  等, 正在开发的锂盐有  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_6)]$  等<sup>[1]</sup>; 常用的有机溶剂有碳酸酯系列、醚类、羧酸酯系列等<sup>[2]</sup>。为了保证良好的导电性、稳定性、安全性等电化学性能, 电解液的溶剂常采用以上溶剂的二元或多元混合液。在充放电过程中, 电池的正负极上和电解液中都发生着复杂的变化。特别在电池首次充放电过程中, 随着充电电压的不断升高, 有机电解液会发生电化学“分解”反应, 同时在电极活性材

料(如碳负极)上形成一层“电子绝缘、锂离子可导”的钝化层。实验证明, 该膜的组成及结构直接影响锂离子电池的充放电容量及循环寿命。因此, 研究电解液的电化学过程机理及行为已成为提高电池性能的重要手段。

## 1 充放电过程中有机电解液分解的电化学机理

现在被人们普遍接受的有机电解液在充放电过程中的反应机理是: 在电池首次充放电(或电池化成)过程中, 随着充电电压的升高和负极电位的负移, 电解液溶剂将在一定的电位下发生电化学还原反应并产生气体<sup>[3]</sup>; 电压小于 2.5 V 时产生的气体

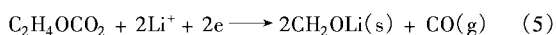
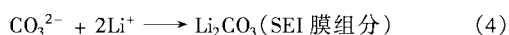
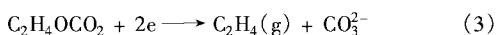
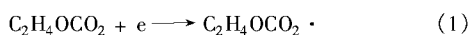
收稿日期: 2004-12-23; 修回日期: 2005-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20273047)和教育部博士点基金资助项目(No. 20020056045)

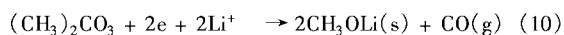
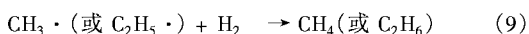
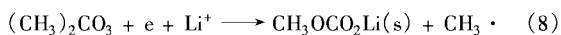
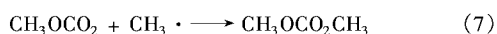
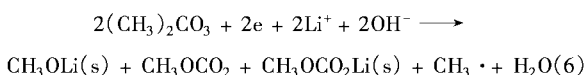
作者简介: 卢星河(1960-), 男, 博士生, 副教授, luxinghe@126.com; 唐致远(1946-), 男, 硕士, 教授, 博士生导师, 主要从事电化学的科研和教学工作, 通讯联系人, 022-27892832, zytang@tju.edu.cn.

成分主要为  $H_2$  和  $CO_2$  等;3.0 ~ 3.5 V 时的主要成分为  $C_2H_4$ ; 超出 3.5 V 的主要成分为  $C_2H_6$  和  $CH_4$ 。据分析,以上气体组分的产生主要是电解液溶剂碳酸乙烯酯的还原分解所致<sup>[4]</sup>,其反应机理可由以下反应方程式表示。

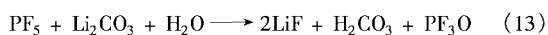
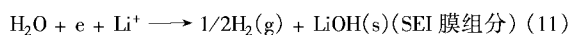
(1) 电压在 3.0 ~ 3.5 V 时的主要反应:



(2) 当电压超过 3.5 V 时的主要反应:



(3) 其他反应:



笔者以中间相碳微球(MCMB)为负极,  $LiCoO_2$ 、尖晶石型  $LiMn_2O_4$  (或其改性材料)为正极, 1 mol/L 或 1.5 mol/L  $LiPF_6$ -碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯/碳酸二乙酯为电解液,在氩气气氛的手套箱内组装成模拟电池和扣式电池,分别进行充放电实验。从充放电测试得知:①充放电电流越大,电池的容量就越低,循环寿命越短;②充电的截止电压(> 4.0 V)越高,电池的循环性能越差;③环境(如手套箱内)和电极极片的水分含量越高,电池容量衰减就越快,循环寿命越短。实验结论也进一步证明了上述电解液分解的电化学反应机理。

机理理论及实验结果均表明:在充放电过程中,锂离子电池的极性非质子溶剂不可避免地会在电极与电解液的相界面上反应,在电极表面上形成钝化薄层——固体电解质相界面膜(简称 SEI 膜)。该 SEI 膜的形成一方面消耗了电解液中有限的锂离子,另一方面也增加了电极/电解液的界面电阻,造成了电压滞后。研究发现<sup>[3-6]</sup>,SEI 膜的形成是充放电过程中的必然现象,也是检验电解液质量的主要指标之一。优良的 SEI 膜应具备有机溶剂的不溶性、锂离子自由嵌脱电极材料等特性,并能有效阻止电子和溶剂分子的穿越以及溶剂分子共插对电极的

破坏,提高电池的循环寿命。优化电极表面结构、改善界面状况、选择适宜的电解液和充放电制度是保证在电极/电解液相界面形成性能优良、稳定、锂离子可导的 SEI 膜的关键因素。

## 2 电解液的组成及基本性能要求

优良 SEI 膜的形成机制及膜特性主要有以下内容:①根据正负极材料的组成、粒度、电解液成分以及电化学特性等制定相应的充放电制度或化成制度;②电解液中的溶剂分子、添加剂分子等在化成过程中于电极/电解液界面发生氧化还原反应,形成 SEI 膜;③电解液溶剂的不可逆反应主要发生在首次充放电过程中;④电极表面被 SEI 膜大量覆盖后,不可逆反应趋于终止,低电位(< 4.5 V)的氧化还原反应大大减少;⑤SEI 膜稳定后可反复充放电。研究发现,正负极材料表面的成膜机理并不相同:碳负极表面上的 SEI 膜是由溶剂分子、添加剂分子(包括杂质分子)的还原产物组成;正极表面上的 SEI 膜则是由溶剂分子、添加剂分子等的氧化产物组成,但都与电解液的组成有关。

### 2.1 有机电解液的基本特性

为了满足锂离子电池高电位(> 4 V)性能及安全性要求,有机电解液应该具有以下特性:①电化学稳定的电位范围(充放电范围)尽可能宽(> 5 V);②具有较高的、以锂离子传导为标志的离子电导率;③具有良好的热稳定性(> 60℃)及化学稳定性,不与电池的集流体、隔膜和活性物质发生反应;④具有良好的安全性和较低的毒性,对环境友好;⑤原料价廉易得。

### 2.2 电解液的支持电解质(锂盐)

$LiClO_4$  有较好的电导率,但其强氧化性容易在某种特定条件下引发安全问题,从而限制了它的实际应用。 $LiAsF_6$  则因砷的剧毒性和价格限制了其推广。有机阴离子盐类  $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$  及其衍生物具有良好的电化学稳定性和电导率,在一次锂电池中得到了广泛应用,但由于价格以及在充电时对正极集流体的腐蚀等因素,也限制了其在锂离子电池中的应用,通过改性有希望成为新一代电解质。 $LiPF_6$  是目前商品化的主流电解质,它与有机溶剂组成的电解液基本能满足电池的要求,其缺点是制备过程复杂,遇水易分解,热稳定性差,难于处置,价格昂贵以及使用条件苛刻等。

综上所述,锂盐按热稳定性大小排序具有以下规律:  $LiCF_3SO_3 > LiN(CF_3SO_2)_2 > LiAsF_6 > LiBF_4 >$

LiPF<sub>6</sub>;而电化学稳定性的次序为:LiClO<sub>4</sub> ≈ LiPF<sub>6</sub> ≈ LiBF<sub>4</sub> > LiAsF<sub>6</sub> > LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> > LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>。

### 2.3 有机电解液的溶剂

常用的有机电解液溶剂有3个系列:碳酸酯、醚类和羧酸酯系列。单一的溶剂很难满足安全性、稳定性和相容性等要求,为此常常采用混合溶剂。例如:碳酸乙烯酯+碳酸二甲酯+1,2-二甲氧乙烷、碳酸二甲酯+碳酸乙烯酯等,除了组分不同外,各溶剂比例也有所不同。

研究发现,不同溶剂往往适用于不同的电解质,所制得的电池电化学性能也不同。例如:对碳酸乙烯酯(碳酸丙烯酯)基溶剂,离子间相容作用有以下顺序:

LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> > LiBF<sub>4</sub> > LiClO<sub>4</sub> > LiPF<sub>6</sub> > LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> > LiAsF<sub>6</sub>

而相同条件下的电导率大小排列顺序为:

LiAsF<sub>6</sub> > LiPF<sub>6</sub> > LiClO<sub>4</sub> > LiBF<sub>4</sub> > LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> > LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

不同电解液也适用于不同的电极材料,例如:浓度为1.0~1.5 mol/L的LiPF<sub>6</sub>-(碳酸二甲酯+碳酸乙烯酯)电解液主要适用于Li<sub>(1+x)</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/碳型锂离子电池<sup>[7]</sup>;LiAsF<sub>6</sub>-(碳酸乙烯酯+碳酸丙烯酯+2-甲基四氢呋喃)是Li/α-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电池的最佳电解质等。为了提高电化学性能和安全性,降低成本,减小毒性,添加剂技术也是该领域的一个重要研究方向。

### 3 电解液的添加剂

加入功能性添加剂以提高电池的安全性、循环寿命和容量是目前锂离子电池研究的又一大热点<sup>[8]</sup>。添加剂的作用是通过电化学反应来实现的,利用添加剂的氧化、还原分解电压或利用电聚合可抑制电池过充电或过放电<sup>[9-10]</sup>。添加剂按其作用可分为4类<sup>[8-10]</sup>:SEI膜改性添加剂、过充电及大电流充放电安全性添加剂、电导率增强添加剂和抑制酸度和含水量的添加剂。

添加剂的作用原理属于电化学范畴,根据性能及电化学反应特征可将其作用机理综述如下:

(1)电化学还原反应。该反应主要发生在充电过程中负极材料与电解液的界面上。由于添加剂的还原电位比较高(绝对值比较小),因此首先在负极表面发生还原反应。如添加SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>的电化学反应:



其产物Li<sub>2</sub>S、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>等是SEI膜的主要成分,

产物结晶形态等将直接影响SEI膜的质量和性能。

(2)电化学氧化反应。该反应主要发生在充电过程中正极材料与电解液的界面上。一般有机溶剂都具有还原性,在较高电压下发生电化学氧化反应。防止电化学氧化反应的添加剂一般有2类:一类是过充添加剂,如亚铁离子的2,2-吡啶和1,10-邻菲咯啉的配合物<sup>[8]</sup>;另一类是稳定性保护剂,如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及碳化二亚胺类化合物等。

(3)电化学聚合反应。添加某种聚合物的单体于电解液中,当充电至某电势时引发电聚合反应,在电极表面生成的导电聚合物导致电池内部微短路,通过自放电至安全状态。如可选择联苯作过充保护剂,在4.50~4.75 V下发生电氧化聚合反应,生成的导电聚合物将过充的电池自动放电至更低、更安全的电压状态,从而可避免电解液的分解。电聚合产物也可使电池内阻升高、内压增大而提高了相应保护装置的灵敏度。

(4)电化学分解反应。一般分为电氧化分解和电还原分解2类。在非水电解液中加入微量苯甲醚或其卤代衍生物,可改善电池的循环性能。经分析得知,苯甲醚的作用机理为:苯甲醚与碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯的还原分解产物ROCO<sub>2</sub>Li发生类似于酯交换的反应,生成的LiOCH<sub>3</sub>有利于电极表面形成高效、稳定的SEI膜。研究发现<sup>[11]</sup>,在碳酸丙烯酯基电解液中添加质量分数为5%的碳酸亚乙烯酯有利于SEI膜的形成,可以防止碳酸丙烯酯的共嵌和石墨电极的剥落。

(5)配位及络合反应。氨和一些低相对分子质量胺类化合物能够与Li<sup>+</sup>发生强烈的配位作用,减小Li<sup>+</sup>溶剂化半径,显著提高电解液的电导率。据文献[12]介绍,在电解液中加入质量分数为1%~5%的乙酰胺或其衍生物乙酰甲胺、乙酰乙胺能显著改善电池的循环性能。

### 4 展望

锂离子电池有机电解液的充放电效应是典型的有机电化学反应。电解液安全性、稳定性以及与电极材料的相容性与有机电合成机理有着密切的关系,深入研究该类反应机理对提高电池充放电性能有十分重要的意义。通过对电池SEI膜形成机理的研究,揭示了充放电过程的电化学机理。进一步研究充放电的电化学机理将对有机电解液的研究,即混合溶剂、新型电解质、添加剂和新型溶剂开发方面具有重大的指导意义。目前有机电解液的安全性问

## 开发导向

## 《2005年度科技型中小企业技术创新基金指南》

(化工及相关重点项目)

科技型中小企业技术创新基金(以下简称创新基金)是经国务院批准设立的一项专门用于鼓励、培育、扶持和促进科技型中小企业技术创新的政府专项基金,用于支持科技型中小企业进行高新技术成果转化及开展技术创新活动。根据科技型中小企业和项目的不同特点,分别以无偿资助、贷款贴息、资本金投入等方式给予支持,一般每个项目的无偿资助或贷款贴息数额一般不超过100万元人民币,个别重大项目不超过200万元人民币。日前,科技部制定和发布了《2005年度科技型中小企业技术创新基金指南》,其中化工及化工相关重点项目目录如下

## 一、生物、医药

## (一)医药生物技术

1. 新型疫苗
2. 重组蛋白质药物
3. 重大疾病的基因治疗
4. 单克隆抗体及基因工程抗体
5. 核酸类药物
6. 生物芯片技术及产品
7. 生物技术加工天然药物
8. 生物分离、装置、试剂及相关检测试剂
9. 干细胞技术、RNAi技术、纳米技术及其产品

## (二)中药、天然药物

1. 创新药物
2. 中药资源可持续再利用
3. 中药新品种的开发
4. 中药制备及制剂技术和制药装备

## (三)化学药

1. 创新药物
2. 心脑血管疾病治疗药物
3. 抗肿瘤药物
4. 抗感染药物(包括抗细菌、抗真菌、抗病毒药)
5. 老年病治疗药物
6. 精神神经系统药物

7. 抗炎免疫药物
8. 传染病治疗药物
9. 治疗代谢综合症的药物
10. 罕见病用药(Orphan Drugs)及诊断用药

## 11. 手性药物

12. 重大工艺创新的药物及药物中间体

## (四)新剂型、制剂技术及产品

1. 缓、控释制剂——固体、液体及复方
2. 靶向给药系统
3. 新制剂技术
4. 其他新制剂
5. 制剂新辅料

## (五)轻工和化工生物技术

1. 催化剂技术及产品
2. 微生物发酵新技术和新产品
3. 新型、高效工业酶制剂
4. 天然产物有效成份的分离提取技术

5. 生物技术在食品安全领域的应用,包括快速检测装置及其相关制剂、酶试剂盒等

6. 轻工和生物化工领域废弃物再资源化以及提高生产用水重复利用率的技术产品及装备

## 二、新材料

## (一)金属材料

1. 深加工镁、铝、钛等有色金属材料及制品
2. 高性能金属材料
3. 低成本、高性能金属复合材料
4. 电子元器件用金属功能材料
5. 半导体材料
6. 超导材料
7. 特殊功能有色金属材料及应用制品
8. 高性能稀土功能材料及其应用

## (二)新型无机非金属材料

1. 高性能结构陶瓷
2. 电子功能陶瓷材料
3. 敏感功能(陶瓷)材料

4. 光功能陶瓷材料

## 5. 人工晶体

## 6. 功能玻璃

## 7. 催化及环保用陶瓷

## (三)高分子材料

1. 高性能高分子结构材料
2. 新型高分子功能材料
3. 高分子材料的低成本化和高性能化

## 4. 新型纤维材料

(四)材料的先进制备、成型、加工技术及高性能产品

1. 冶金新材料的制造与加工技术
2. 超细、纳米粉体制备、成型及加工技术

## 3. 高分子材料的加工技术

## 4. 先进的材料表面改性技术

## (五)生物医学材料

1. 介入治疗器具材料
2. 心血管外科用新型生物材料及产品

## 3. 骨科内植物

## 4. 口腔材料

## 5. 组织工程用材料及产品

## 6. 载体材料、控释系统用材料

## 7. 专用手术器械及材料

## 8. 其他生物医用材料

## (六)精细与专用化学品

1. 电子化学品
2. 新型催化剂
3. 新型橡塑助剂
4. 超细功能材料
5. 其他精细及功能化学品
6. 洁净煤技术

## 三、资源与环境

- (一)资源综合利用与生态环境保护
1. 低成本平衡利用的海水、苦咸水淡化处理技术及设备
2. 与行业清洁生产工艺相结合的污染物减量技术与产品

(下转第76页)

题严重制约了动力锂离子电池的商业化应用,研究任务十分艰巨,特别是电解液在正极材料表面的电化学反应研究很少见到文献报道。如何进一步优化有机电解液的组成、提高电池的电化学性能已成为该领域研究者的重要职责。

## 参考文献

- [1] 禹筱元,刘业翔,胡国荣.[J].材料导报,2003,17(5):58-61.
- [2] 庄全超,武山,刘文元,等.[J].电化学,2001,7(4):403-412.
- [3] 黄丽,金明钢,蔡惠群,等.[J].电化学,2003,9(4):387-392.
- [4] Li W S, Qiu S Z.[J].Chinese Battery Industry,2001,6(1):21-24.
- [5] Aurbach D, Markovsky B, Levi M D, et al.[J].Journal of Power Sources,1999,81-82:95-111.
- [6] Joho F, Novák P.[J].Electrochimica Acta,2000,45(21):3589-3599.
- [7] Capiglia C, Saito Y, Kageyama H, et al.[J].Journal of Power Sources,1999,81-82:859-892.
- [8] 庄全超,武山.[J].化学通报,2003,66(11):743-747.
- [9] Shin J S, Han C H, Jung U H, et al.[J].Journal of Power Sources,2002,109:47-52.
- [10] 肖利芬,艾新平,曹余良,等.[J].电化学,2003,9(1):23-29.
- [11] Zhang X R, Robert K, Thomas J R, et al.[J].J Electrochem Soc,2001,148(12):A1341-A1348.
- [12] 富士通株式会社.リチウム二次電池用非水电解液[P].JP 10064584A,1998-03-06.■