

高温下锂离子电池电解液的性能

郭营军¹ 李其其格¹ 宁英坤¹ 其 鲁^{1,2*} 唐宏武¹

(¹ 中信国安盟固利新能源科技有限公司, 北京 102200; ² 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 新能源材料与技术实验室, 北京 100871)

摘要: 开发一种能够改善尖晶石锰酸锂电池高温循环性能的功能型电解液. 把添加剂 Li_2CO_3 加入常规 LiPF_6 电解液中就形成了高温电解液. 添加剂 Li_2CO_3 的加入, 能够明显地抑制高温时电解液中氢氟酸的产生. 使用 6Ah 尖晶石锰酸锂铝塑膜电池, 测试了含有添加剂 Li_2CO_3 的电解液的高温(55 °C)循环性能. 并与常规电解液进行了对比. 测试结果表明, 含有该添加剂的高温电解液, 能够明显地改善尖晶石锰酸锂电池的高温循环性能.

关键词: 锂离子电池; 尖晶石锰酸锂; Li_2CO_3 ; 高温电解液; 高温循环

中图分类号: O646

Performance of Liquid Electrolyte for Lithium-ion Battery at Elevated-temperature

GUO Ying-Jun¹ LI Qi-Qi-Ge¹ NING Ying-Kun¹ QI Lu^{1,2*} TANG Hong-Wu¹

(¹CITIC Guoan Mengguli New Engery Technology Co. Ltd., Beijing 102200, P. R. China; ²New Energy Materials and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, College of Chemical and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: A new functional electrolyte was developed to improve the cycling performance of LiMn_2O_4 spinel at elevated temperatures. The so-called high-temperature electrolyte was formed by adding additive Li_2CO_3 into conventional LiPF_6 electrolyte solutions. The Li_2CO_3 could greatly surpress the production of hydro fluoric acid in electrolyte solution even at elevated temperatures. With the increase of Li_2CO_3 ratio in electrolyte solution, the HF contents decreased. Electrochemical measurements of 6 Ah lithium-ion batteries with spinel LiMn_2O_4 as cathode material showed that additive Li_2CO_3 could greatly improve the elevated temperature (55 °C) cycling performance of spinel LiMn_2O_4 lithium-ion batteries.

Key Words: Lithium-ion battery; Lithium manganese oxide spinel; Li_2CO_3 ; Electrolyte for elevated temperature; Elevated-temperature cycling

锂离子电池在电动工具、电动自行车、电动汽车中的应用日益广泛^[1]. 在锂离子电池采用的各种正极材料中, 尖晶石锰酸锂(LiMn_2O_4)具有安全性高、倍率性能好、资源丰富、价格低廉等优点, 因此 LiMn_2O_4 受到了动力电池厂商的青睐, 成为各种动力型电池的首选正极材料. 但尖晶石 LiMn_2O_4 在与碳负极材料匹配时, 循环性能与高温性能不佳^[2-6]. 目前广泛使用的电解液是由六氟磷酸锂(LiPF_6)溶于

碳酸酯类混合溶剂形成的^[1], LiPF_6 不稳定, 很容易分解产生 HF 、 PF_5 , HF 会侵蚀尖晶石结构导致部分 Mn 离子的溶出, 并在负极发生沉积, 改变负极固体电解质界面膜(SEI膜)的组成和结构, 增加 SEI膜的阻抗, 从而影响了电池整体的高温循环性能. 改善尖晶石锰酸锂电池高温性能的方法包括正极材料掺杂改性、表面涂敷改性^[4]和电解液中加入添加剂抑制 Mn 离子在负极上的沉积等^[2,3,5].

*Corresponding author. Email: qilu@pku.edu.cn; Tel: +8610-62751000

Li_2CO_3 是优良的成膜添加剂^[7-9], 本文试图通过向常规电解液中加入添加剂 Li_2CO_3 , 考察该添加剂的加入对尖晶石锰酸锂电池高温循环性能的影响. 同时测定该添加剂的加入对常规电解液中氢氟酸 (HF) 浓度的影响.

1 实验部分

1.1 电解液的制备

实验所用电解液是目前市场上的常规电解液. 电解质锂盐为 LiPF_6 (色谱纯, 日本 Stella 公司), 高纯溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 的纯度均大于 99.98%, 水分小于 0.005%, 均由香河昆仑化学制品有限公司提供. 采用美国安捷伦公司的 6850N 型气相色谱仪测定溶剂的纯度. 添加剂 Li_2CO_3 在使用前需要经过预处理. 把 Li_2CO_3 置于真空干燥箱中于 150 °C 真空干燥 12 h. 电解液的配制在德国布劳恩 (Braun) 手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 0.001\%$, $\text{O}_2 < 0.001\%$) 进行. 配制电解液时, 首先把三种溶剂 EC、DMC、EMC 按质量比 1:1:1 混合, 混合均匀后分次缓慢加入 LiPF_6 , 轻微晃动使锂盐逐渐溶解, 配成 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 电解液. 向样品中分别添加 1%、2%、3%、4%、5% (质量分数) 的添加剂 Li_2CO_3 , 便可得到高温电解液. 为加速添加剂的溶解, 采用超声波方法强化混合强度.

电解液的水分采用 Karl-Fisher 方法在梅特勒 DL39 水分仪上进行测定. 用微量滴定管采用酸碱中和滴定法测定电解液中 HF 的含量. 采用意大利哈纳公司的 EC215 型电导率仪测定电解液的电导率.

电解液中 HF 浓度的测定方法: 取约 50 g 冰块加入盛有约 100 mL 纯净水的聚乙烯烧杯中, 搅拌使之成为冰水混合物, 并向其中加入约 10 g 待测电解液, 滴入 2-3 滴溴百里酚蓝指示剂, 并用浓度约为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定. 滴定至溶液由黄色变为蓝色时, 记下消耗的 NaOH 溶液的体积 (V_{NaOH}). 平行滴定三次, 取平均值作为结果. 酸度的计算公式为

$$X_{\text{HF}} = 2 \times 10^4 \cdot \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{m}$$

式中, X_{HF} 为溶液的酸度, c_{NaOH} 为 NaOH 溶液的浓度, V_{NaOH} 为消耗 NaOH 溶液的体积, m 为电解液的质量.

1.2 电池性能测试

电解液的性能测试在 6 Ah 铝塑膜软包装中进

行. 正极采用尖晶石锰酸锂 (LiMn_2O_4 , 电池级, 中信国安盟固利电源技术有限公司产品), 负极采用改性石墨 (电池级, 长沙星城微晶石墨有限公司产品). 电解液为分别向常规电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}-\text{EMC}$ (质量比为 1:1:1) 中添加 0%、1%、3% 三种比例的 Li_2CO_3 配制的电解液, 每只电池的注液量相同. 高温循环性能测试在 55 °C 烘箱中进行. 电池预充化成后, 循环充放电倍率采用 1 C 的电流. 电池的电性能测试采用武汉力兴测试设备有限公司 PCBT-18832D 型电池程控测试仪.

2 结果与讨论

2.1 添加剂含量对电解液中 HF 浓度的影响

为研究添加剂 Li_2CO_3 抑制常规电解液中 HF 的效果, 从同一批次常规电解液中平行取 6 个样品, 向其中加入经过干燥处理的添加剂 Li_2CO_3 , 添加量分别为电解液总质量的 0%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0%, 密封好容器. 把上述得到的电解液样品在一定的温度环境中放置 48 h. 然后测试其中的氢氟酸 (HF) 含量. 图 1 为不同温度下, 常规电解液中添加剂 Li_2CO_3 的加入量 ($w(\text{Li}_2\text{CO}_3)$) 随电解液中氢氟酸含量 ($C(\text{HF})$) 的变化曲线.

从图 1 可以看出, 当温度从 25 °C 升高到 65 °C, 不含添加剂 Li_2CO_3 的电解液中 HF 的浓度急剧增大, 从 0.005% 上升到 0.10%, 并且实验过程中可以观察到, 溶液由无色透明变为淡黄色. 而 Li_2CO_3 相同添加比例的电解液, 即 $w(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 相同的情况下, 电解液中 HF 酸的含量随温度升高而明显增加. 可见, 温度升高是造成电解液中 HF 浓度 (酸度) 升高的主要因素. 同一温度下, 随着 Li_2CO_3 添加量的增大, 电

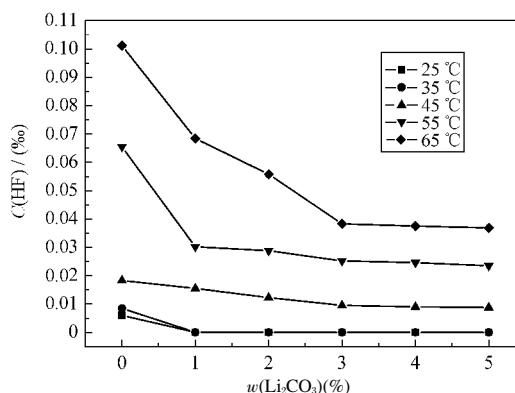


图 1 添加剂 Li_2CO_3 加入量 ($w(\text{Li}_2\text{CO}_3)$) 与 LiPF_6 电解液中 HF 浓度 ($C(\text{HF})$) 的关系

Fig.1 Influence of the addition of Li_2CO_3 ($w(\text{Li}_2\text{CO}_3)$) on HF concentration ($C(\text{HF})$) in LiPF_6 solutions

解液中 HF 酸含量急剧降低, 但是 $w(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 增大到超过 3% 时, 电解液中 HF 酸含量并未随 Li_2CO_3 添加量的增大而明显降低. 随着电解液中添加剂 Li_2CO_3 的加入, 电解液中 HF 的含量先呈明显下降趋势, 随后趋于平缓, 在 25、35、45、55、65 °C 的温度下, 当添加剂的加入量增加到 3% 左右时, 电解液中 HF 含量随温度变化较小, 显示添加剂 Li_2CO_3 对 HF 的抑制已达到极限, 更多地增加 Li_2CO_3 的含量已不能成比例地降低电解液中 HF 的浓度.

2.2 添加剂加入量对电导率的影响

电解液电导率是影响锂离子电池内阻和电池高倍率性能的重要因素. 图 2 为 Li_2CO_3 添加量与对应的高温电解液的电导率的关系曲线. 从图上可以看出, 随着电解液中 Li_2CO_3 含量的增加, 电解液的电导率基本没有变化, 说明添加剂 Li_2CO_3 的加入并没有影响电解液的电导率.

2.3 电池的高温循环性能

图 1 显示了在高温 55 °C 时, 添加 Li_2CO_3 能够明显地抑制 LiPF_6 电解液高温条件产生 HF, 选择 Li_2CO_3 添加量分别为 0%、1%、3% 的高温电解液, 对比研究对应电池的高温循环性能. 测试过程中电池始终置于 55 °C 烘箱中. 图 3 是 Li_2CO_3 不同添加量电解液的尖晶石锰酸锂电池在 55 °C 的循环曲线.

从图 3 可以看出, 注有不含添加剂电解液的电池(a)的容量衰减十分明显, 循环到 65 次以后, 电池容量衰减率呈明显加快的趋势, 当循环 83 次时, 仅余 80% 的电池容量. 添加剂 Li_2CO_3 含量分别为 1%、3% 的电解液(b、c), 对应电池具有较好的循环性能, 电池容量衰减 20% 分别可以循环 120 次、175 次, 分别比不含添加剂 Li_2CO_3 的电池循环性能改善

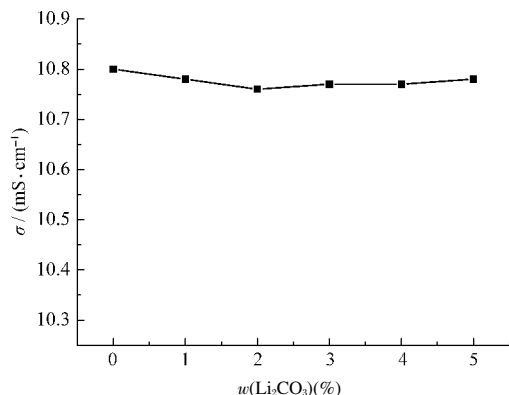


图 2 25 °C 时添加剂 Li_2CO_3 加入量($w(\text{Li}_2\text{CO}_3)$)对电解液电导率(σ)的影响

Fig.2 Influence of the amount of additive Li_2CO_3 ($w(\text{Li}_2\text{CO}_3)$) on conductivity of LiPF_6 solution (σ)

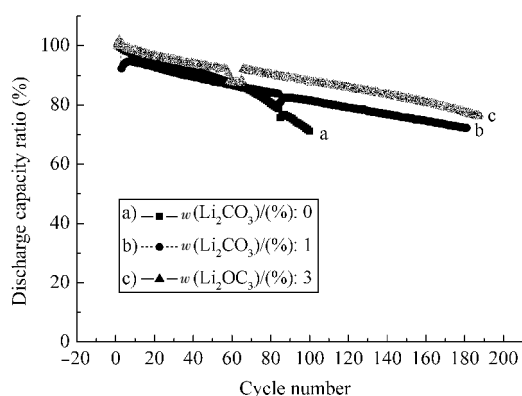


图 3 Li_2CO_3 添加量不同的电解液对尖晶石电池高温(55 °C)循环性能的影响

Fig.3 Comparison of elevated temperature (55 °C) cycling performances of manganese spinel/graphite Li-ion batteries poured with electrolytes with and without additive Li_2CO_3

44.6%、110%. 从图 3(b、c)还可以看出, 两种电解液高温循环曲线衰减始终比较平缓, 没有出现容量突然下降的现象. 可见, 添加剂 Li_2CO_3 可以明显改善尖晶石 LiMn_2O_4 电池的高温循环性能, 电解液中 Li_2CO_3 含量越高, 改善越明显. 添加剂 Li_2CO_3 改善尖晶石 LiMn_2O_4 的高温循环性能机理是, 通过与 LiPF_6 电解液中 HF 发生中和反应, 极大地降低了电解液中的 HF 的浓度, 极大地降低了高浓度 HF 对尖晶石锰酸锂结构的侵蚀, 减少了 Mn 离子的溶出, 同时, Li_2CO_3 与 HF 反应产生的 CO_2 有助于改变 SEI 膜的组成, 从而改善电池在高温下的表现.

2.4 常温循环性能

图 4 为常规电解液电池的常温循环曲线. 可以看出, 电池循环到 560 次时, 电池容量衰减为首次容

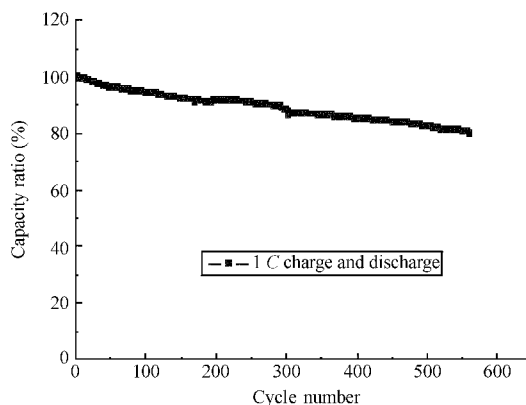


图 4 常规电解液电池循环曲线(不含添加剂)

Fig.4 Cycling performance of battery with conventional electrolyte (without additive)

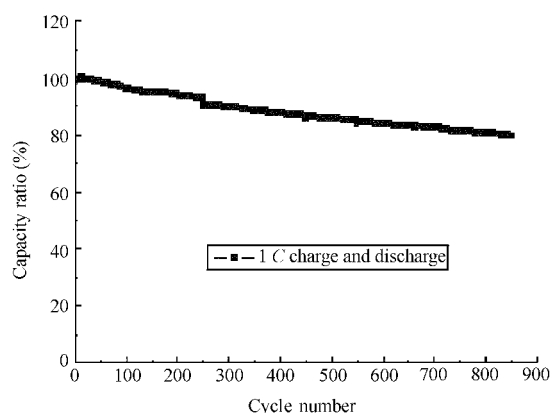


图5 添加1% Li_2CO_3 高温电解液电池循环曲线
Fig.5 Cycling performance of battery with electrolyte containing 1% Li_2CO_3

量的80%，容量衰减率为0.358%。图5为添加 Li_2CO_3 ($w(\text{Li}_2\text{CO}_3)=1.0\%$)高温型电解液常温循环曲线。可以看出，电池循环至850次时，容量衰减为首次容量的80%，容量衰减率为0.235%。比较图4和图5可以发现，添加了1.0% Li_2CO_3 的高温电解液明显改善了电池的常温循环性能。

添加剂 Li_2CO_3 作用机理探讨： Li_2CO_3 是优良的无机成膜添加剂，能够改善SEI膜的性质^[9]。在高温条件下，常规电解液中的 LiPF_6 会发生分解，生成 PF_5 和 HF 。其中的 HF 会加速正极材料尖晶石结构中 Mn 的溶出，溶解在电解液中的 Mn 离子会在负极的SEI膜表面发生沉积，从而改变SEI膜的结构与阻抗。随着 Mn 的不断沉积，电池内阻持续增加，电池性能严重恶化。 Li_2CO_3 的加入能够明显地降低电解液中 HF 的浓度，从而改善了电池在高温条件下的性能。且在一定的加入比例范围内，添加剂 Li_2CO_3 的含量越高， Li_2CO_3 抑制电解液中 HF 浓度的能力越强，对电池高温性能的改善就越明显。

3 结论

在常规电解液 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}-\text{EMC}$ 中加入添加剂 Li_2CO_3 ，能够明显地抑制高温条件下电解液中 HF 的含量，当 $w(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 由0%增加到1%、2%和3%时， Li_2CO_3 的加入量越大，电解液中 HF 的浓度越低，而当 $w(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 超过3%时， Li_2CO_3 添加量的增加对电解液中 HF 酸浓度的影响不大。含有添加剂的电解液能够明显地改善尖晶石电池的高温循环性能，添加量为3%时，循环性能比不含添加剂 Li_2CO_3 的电池循环性能改善110%。从影响尖晶石锰酸锂电池高温循环性能的因素分析，是添加剂 Li_2CO_3 通过抑制 LiPF_6 电解液中 HF 的产生，从而改善了尖晶石电池的高温循环性能。

References

- Wu, Y. P.; Dai, X. B.; Ma, J. Q.; Cheng, Y. J. Li-ion battery——apply and practice. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 373 [吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 程预江. 锂离子电池——应用与实践. 北京: 化学工业出版社, 2004: 373]
- Mohamedi, M.; Takahashi, D.; Itoh, T.; Uchida, I. *Electrochimica Acta*, **2002**, *47*: 3483
- Gnanaraj, J. S.; Pol, V. G.; Gedanken, A.; Aurbach, D. *Electrochem. Commun.*, **2003**, *5*: 940
- Yoshio, M.; Xia, Y. Y.; Kuumada, N.; Ma, S. H. *J. Power Sources*, **2001**, *101*: 79
- Aoshima, T.; Okahara, K.; Kiyohara, C.; Shizuka, K. *J. Power Sources*, **2001**, *97-98*: 377
- Amatucci, G.; Du, P. A.; Blyr, A.; Zheng, T.; Tarascon, J. M. *Electrochimica Acta*, **1999**, *45*: 255
- Hu, C. Y.; Li, X. H.; Guo, J. *Chin. J. Power Sources*, **2006**, *30*(10): 837 [胡传跃, 李新海, 郭军. 电源技术, **2006**, *30*(10): 837]
- Zheng, H. H.; Qin, J. H.; Guo, B. S.; Xu, Z. Y. *Chemistry*, **2004**, *67*(10): w076 [郑洪河, 秦建华, 郭宝生, 徐仲翰. 化学通报, **2004**, *67*(10): w076]
- Shin, J. S.; Han, C. H.; Jung, U. H.; Lee, S. I.; Kim, H. J.; Kim, K. *J. Power Sources*, **2002**, *109*(1):47