

锂离子电池电解液功能添加剂的设计及电化学性能

沈 鸣 (泰兴华盛精细化工有限公司, 江苏 泰兴 225442)

摘要: 在新兴产业中, 锂离子电池作为重要的动力能源得到了越来越广泛的应用。在锂离子电池的设计方面围绕在电池电解液添加剂方面的研究也越来越多。本文围绕锂离子电池电解液的功能添加剂这一相关议题进行了探讨。文章首先阐述了电解液的组成和电解液设计要点, 然后分析了电解液功能添加剂的类型, 概述了电解液功能添加剂电化学性能测试, 并提出了优化锂离子电池电解液功能添加剂应用效果的路径, 供相关人士参考。

关键词: 锂离子电池电解液; 设计; 性能; 添加剂

1 引言

在新能源产业中, 动力电池是重要的一个节点。锂离子电池是目前使用最为广泛的一种动力电池, 在很多新兴产业中得到应用。在锂离子电池中, 电解液发挥出不可忽视的作用, 其性能如何直接影响着锂离子电池质量和性能。为此, 对锂离子电池电解液进行性能方面的分析研究十分必要。

2 电解液的组成及设计要点分析

锂盐、溶剂、功能添加剂共同组成了电解液系统。目前应用最广泛的电解液系统是以六氟磷酸盐为锂盐。比较常见的溶剂包括羧酸酯、磷酸酯两类, 可以较好地保证锂离子传输。功能添加剂顾名思义是有益于改善电解液的添加剂, 这也是锂离子电池近年来研究的焦点之一。

电解液设计的合不合理, 对于电池的整体性能是有很大的影响的。在设计的过程中, 技术人员通常根据电解液的特性和匹配性进行分析。不同类型的电解液有不同的特性, 因此是技术人员在设计电解液系统中需要考虑的因素。如有机溶剂中的碳酸酯包括环状碳酸酯和链状碳酸酯两大类, 而不同的类别下具体的碳酸酯类型也有不同的表现, 如同属于环状碳酸酯类别的碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯就有不同的性能表现, 碳酸乙烯酯具有较好的负极成膜性能, 而碳酸丙烯酯成膜力弱, 如果应用在电解液系统中表现不理想。链状碳酸酯类的电解液普遍具有较低的沸点、较高的电导率, 对锂电池的高温性能有负面影响。因此在电解液设计过程中, 技术人员需要考虑电解液的类型, 综合考虑不同电解液及配比情况下对电池的成膜性能、存储性能、倍率放电性能、循环性能、安全性能等进行综合考虑, 实现更理想的电解液设计效果。

3 电解液功能添加剂的类型

3.1 成膜添加剂

一般来说, 锂离子电池正极表面界面膜稳定性越高, 锂离子电池的综合性能越好。通过添加成膜添加剂来改善电池电极表面膜的性能, 从而更好地分离锂离子和其他溶剂, 避免电池正负极和电解液反应, 提高电池的使用性能。成膜添加剂可分为正极和负极两类。如果按照添加剂的类型来划分, 可以划分为有机和无机两类; 根

据物理状态进行划分还可以分为气态、液态、固态三类; 此外, 如果按照反应机理进行划分, 可以分为反应型、修饰型、络合型等类型。最常用的成膜添加剂是二氟磷酸锂, 不仅具有成膜阻抗率低的特点, 而且具有较好的热稳定性。在实际应用中, 这一成膜添加剂应用最广泛。

3.2 高电压添加剂

锂电池能量密度的提升是锂电池性能的积极体现。通过电池的充电截止电压来提高电池的整体性能是一条有效途径。现阶段的高电压添加剂主要是锂锰材料、镍锰材料作为电池正极。由于电池的溶剂纯度不够而导致电池电解液在高电压情况下发生分解反应。因此目前针对高电压添加剂的研究主要集中在通过添加高电压添加剂筛选出电解液配方体系, 提高电解液的抗分解能力。另外, 通过添加高电压添加剂, 电解液的抗氧化性能也通常有积极表现。目前业内常用的高电压添加剂包括腈类、硼基、硫基、硅基、氟代类。腈类高电压添加剂的抗氧化性表现好, 沸点高, 电化学性能好, 是目前应用较多的类型。

3.3 浸润添加剂

电子产品对于待机时间和续航里程方面的要求越来越高, 这给锂离子电池提出了相应的性能要求。通过提高锂离子电池的能量密度可以更好地延长电池循环时间。目前, 在提高锂离子电池能量密度方面采用的方式主要是提高正负极材料的压实密度, 随之而来的是, 电池的电解液也必须有更好地浸润性能, 浸润添加剂应运而生。浸润添加剂应具备较低的黏度、较高的介电常数, 同时还要与锂盐浓度协同起来, 尽可能减少浸润添加剂的使用量来优化成本。目前, 氟代苯是应用较多的一种浸润类添加剂。通过在电解液中加入少量的氟代苯可实现较好的正负极浸润性能, 同时因氟代苯中的苯环可以对电池正极起到保护作用, 避免正极金属离子与电解液发生反应, 在保证电解液稳定性的基础上实现较好的浸润性能, 提高了电池的循环性能。

3.4 防过充添加剂

为了保证电池在正常充放电过程中保持良好的性能, 避免过充情况下发生电解液副反应, 通过添加防过充添加剂来保证电池安全。应用较多的防过充添加剂包

括气体类,如苯基化合物、烷基苯化合物、烷基化合物等;还包括电聚合类,如联苯化合物、吡啶化合物、咪唑化合物等。

3.5 阻燃添加剂

应用在锂离子电池电解液中的阻燃添加剂其作用机理分为两种,一种是物理阻燃,另一类是自由基捕获机理。后者更加普遍。具体的阻燃添加剂类型包括卤系有机物、磷系有机物、氮类化合物、氮磷化合物等。应用较早的如磷酸三甲酯,属于磷系有机物,在电解液中捕获自由基的能力较强,阻燃效果较好,但是因该阻燃添加剂与负极相容性较差,因此阻碍了它的应用。目前,使用较多的阻燃剂包括磷酸甲苯二苯酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三苯酯、磷腈类阻燃剂。

4 电池电解液功能添加剂电化学性能测试

电池电解液功能添加剂的电化学性能是评价电池电解液添加剂效果如何的重要指标。技术人员在电池电解液功能添加剂的设计过程中,进行的电化学性能测试包括对电解液导线性能进行测试,测定电解液的稳定性,测定电池电极的膜性能,对电池的安全性能进行检测。

如采用线性扫描伏安法对电化学性能进行测试。在一定的扫描电压范围内,改变电压,记录电流的适应性变化情况,绘制出电流电压的曲线。

如对交流阻抗进行测试。这种测试方法是对锂离子电池中电极过程的动力学情况,对电解液的离子扩散情况进行表征,最常见的是利用这话总测试来研究电解液的离子导电性质,或者对界面性质进行研究。其内在原理是党派频率不同的电压扰动电解液平衡态时,当电压的频率发生变化时,电解液系统将随之产生响应电压干扰信号的电流。通过测定电势和电流信号,可以绘制出电化学交流阻抗谱线。然后再使用等效抵达牛对带你化学交流阻抗谱图进行拟合分析,从而实现对动力学过程的定量表征。

如采用循环伏安法测试电化学性能。通过设置一定范围的扫描电势,然后在时间范围内对电池进行扫描,扫描时在电池的电极上会发生氧化或还原反应,此时可以通过设备记录电流和电势的相应变化情信息,确定二者的关系变化曲线。通过曲线可以得到电池电极反应的氧化还原电位,确定电极反应的可逆性。

如采用恒电流充放电测试的方法对锂离子电池的电池性能进行直观的评估。在恒电流充放电过程中,可以得到放电比容和电池循环次数的关系,还可以得到电池库伦效率和循环次数的关系,以及得到电池容量的保持率等信息,在上述信息的基础上可以判断锂离子电池的触电量,电池的稳定性会受到电解液添加剂的如何影响。通过改变电流的密度可以进行倍率测试,得到电池倍率性能将受到电解液添加剂的如何影响。

5 锂离子电池电解液功能添加剂的优化应用

电解液的导电性优化:通过提升电解液中锂离子的

溶解度来释放大量的有力离子,然后在有效分离锂离子和阴离子的基础上提升电解液的导电性能。如采用醚类化合物与锂离子发生络合反应,产生的络合物能够提升电解液的导电性能,同时还能够避免电解液的铵离子和锂离子之间发生化学反应,提升锂离子配位性能,对电池供电循环性能的优化贡献积极作用。

电解液的稳定性优化:电解液的稳定性是电解液功能添加剂设计中需要考虑的重要因素。通过添加剂来改善电解液的稳定性是较为常见的方式,如在电解液中加入沸点高且不易燃的添加剂,保证电解液工作状态稳定。氟代化合物具有的不易燃性为锂电池电解液稳定性能优化提供了福音,通过在电解液中加入一定量的氟代化合物,使电池充放电过程中安全稳定。

电池电极膜性能优化:锂离子电池充放电过程与正负极性能关系密切,电极表面会形成钝化膜,对电池电极膜性能进行优化可以更好地保证电极稳定高效运作。如在电解液中加入碳酸锂可以避免电解液发生分解反应,保持电极膜稳定性,避免电极石墨脱离。在保证电极膜性能的基础上,向电解液中加入稀释溶剂可以降低电池电解液浓度,提高电极化条件下锂离子迁移浓度,提高电池在低温条件下的循环性能,有利于增强电池的循环倍率。

电池安全性优化:对锂离子电池的电解液功能添加剂进行安全性优化主要涉及到两个方面,一个是电解液的阻燃性能,另一个是电池循环的稳定性能。通过加入阻燃物质提高溶剂沸点,保证锂离子电池在过充情况下提供保护功能,避免发生爆炸事故。通过在电解液中加入氧化还原类型的添加剂提高电解液的阻燃性能,或者通过加入聚合单体来使电解液的电压和阻燃性形成制衡,提高电池电解液的循环稳定性。

6 结语

综上所述,随着新兴产业的发展,锂离子电池的应用率也在快速提升。在锂离子电池电解液整体性能的优化提升过程中,技术人员更多是集中在综合性能方面,即通过加入电解液功能添加剂来实现高电压、高比能、高功率、长循环、高安全性、高稳定性等综合性能。随着新技术、新材料的出现,通过添加功能型添加剂提升电池的综合性能,并进行电化学性能的深入研究是未来锂离子电池电解液研究的主流方向。

参考文献:

- [1] 苏金然,刘萍.锂离子电池动力电池电解液添加剂的研究进展[J].电源技术,2019(09).
- [2] 秦凯,郑钧元,杨良君.锂离子电池电解液功能添加剂研究进展[J].冶金与材料,2020(04).
- [3] 陈纯,陆亦诚,刘志豪,滕祥国,朱永明.锂离子电池电解液功能性添加剂设计及应用[J].化学进展,2019(04).