中国科学: 化学 2014 年 第 44 卷 第 8 期: 1289 ~ 1297
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

评 述 电化学专刊

高压锂离子电池电解液的研究进展

邢丽丹*, 许梦清, 李伟善*

华南师范大学化学与环境学院; 电化学储能材料与技术教育部工程研究中心; 广东高校电化学储能与发电技术重点实验室, 广州 510006
*通讯作者, E-mail: xingld@scnu.edu.cn; liwsh@scnu.edu.cn

收稿日期: 2014-03-06; 接受日期: 2014-03-21; 网络版发表日期: 2014-07-17
doi: 10.1360/N032014-00114

摘要 电极/电解液界面不稳定是高压锂离子电池发展的主要瓶颈. 提高界面稳定性是高压锂离子电池得以应用的前提. 本文综述了碳酸酯基电解液氧化分解反应机理、新型耐高压溶剂体系和新型成膜添加剂实验与理论的研究进展.

关键词
高压锂离子电池
电极/电解液界面
反应机理
高压电解液
成膜添加剂

1 引言

锂离子电池自 1990 年问世以来, 以其能量密度高、循环寿命长、环境污染小和无记忆效应等优点, 成为国际公认的理想二次电池之一, 并已被广泛应用于移动通讯、手提电脑、电动自行车等电子设备中[1, 2]. 随着混合电动汽车和纯电动汽车领域的发展日益扩大, 作为动力汽车理想电源的锂离子电池面临着前所未有的挑战——提高电池安全性能和能量密度[3~5].

提高电池的工作电压是提高锂离子电池能量密度的有效途径之一. 目前商业化的锂离子电池负极主要采用石墨类材料, 其嵌锂电位 0.1 V(vs. Li/Li^+)左右已经非常接近金属锂的理论嵌锂电位. 因此, 提高锂离子电池工作电压只能通过提高正极材料的嵌/脱锂电位[6, 7]. 目前已经报道的几种主要高压正极材料包括 $LiCoPO_4$(4.8 V)、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (4.7 V)、三元材料 $LiNi_{1-xy}Co_xMn_yO$ ($0 \leqslant x, y \leqslant 1, x+y \leqslant 1$)以及富锂等. 这些高压正极材料至今仍未应用到实际生产中, 其中最大的原因就是目前商业用的碳酸酯基电解液电化学稳定窗口低. 当电池电压达到 4.5 V(vs. Li/Li^+)左右时电解液便开始发生剧烈的氧化分解反应, 导致电池的嵌脱锂反应无法正常进行[8]. 其次, 部分正极材料, 例如 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料在高电压条件下会发生金属 Mn 和 Ni 离子的溶解, 破坏材料结构, 导致电池容量衰减严重. 由此可见, 提高电池的电极/电解液(特别是正极/电解液)界面稳定性是高压锂离子电池发展的基本前提.

目前已经报道的提高电池电极/电解液界面的方法主要有两种: 第一种是采用一些无机化合物, 例如 Al_2O_3[9]、ZnO[10]、ZrO_2[11]等对电极材料表面进行包覆. 这些包覆层在一定程度上抑制了正极材料中金属元素的溶解以及电解液的氧化分解反应, 然而却限制了电池的倍率性能. 另一种方法则是开发和应用新型的高压电解液体系或者高压成膜添加剂来提高电极/电解液界面的稳定性[12]. 本文主要讨论第二种方法的研究进展, 着重对碳酸酯基电解液的氧化分解反应机理、新型高压电解液体系以及高压成膜添加剂的研究进展进行综述. 对于凝胶聚合物电解质及固体电解质本文不做讨论.

2 碳酸酯基电解液的氧化分解反应机理

自从人们发现碳酸酯基电解液在高电压条件下

发生氧化分解的问题后, 便开始对其分解反应机理及其影响因素进行探究. 其中, 锂盐是否影响电解液的氧化稳定性以及是否参与分解反应是电解液研究人员最关心的问题之一.

Arakawa 等[13]采用原位质谱和气质连用技术, 研究溶解了不同锂盐(包括高氯酸锂($LiClO_4$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、六氟砷酸锂($LiAsF_6$)和六氟磷酸锂($LiPF_6$))的碳酸丙烯酯(PC)基电解液在石墨电极上的氧化分解反应. 通过分析电解液的氧化分解气体产物的体积, 发现 PC 基在含不同锂盐的电解液中分解产生气体的速率有所不同. 其中含 $LiClO_4$ 的电解液产气速率最快, 其次分别为 $LiBF_4 > LiAsF_6 > LiPF_6$. 可见, 锂盐的种类确实会影响溶剂分子的氧化分解反应速率. 然而, Arakawa 等只分析了 $LiClO_4$/PC 电解液体系的氧化分解气体产物. 因此, 我们仍无法确定锂盐是否影响溶剂分子的氧化分解机理及产物.

为了进一步明确锂盐对溶剂分子氧化分解机理的影响, Kanamura[14]研究了含不同锂盐(包括 $LiClO_4$、$LiPF_6$、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂($Li(CF_3SO_2)_2N$)和三氟甲磺酰基九氟丁磺酰亚胺锂($Li(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N$))的 PC 基电解液在金属 Al 电极上的氧化行为. 循环伏安测试结果表明, 含不同锂盐的 PC 基电解液在 Al 电极表面的起始氧化电位及电流截然不同; 反应产物对 Al 电极的钝化程度也不同. 其中 $Li(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N$/PC 电解液的氧化产物能有效钝化 Al 电极, 抑制溶剂分子在其表面的持续分解反应. 可见, 锂盐的种类同时也影响溶剂分子的氧化分解产物. 但是, 该工作没有进一步检测具体的分解产物. 因此, 无法确定锂盐是通过催化电解液分解, 或者是参与电解液的氧化分解反应. Aurbach 等[15]采用原位傅里叶红外光谱、电化学石英晶体微天平-线性扫描联用、核磁共振和质谱等方法, 研究含不同锂盐(包括 $LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、三(三氟甲基磺酰)甲基锂($LiC(SO_2CF_3)_3$)和 $LiN(SO_2CF_3)_2$)的碳酸酯基电解液在金属 Au 电极表面的氧化分解产物. 他们检测到的电解液主要氧化产物包括含有羰基的低聚物和 CO_2、CO 气体. 与此同时, 他们也在 $LiPF_6$/碳酸酯电解液的氧化产物中检测到 PF_5、POF_3 和含 C–F 基团的化合物[16]. 这些含 F 的化合物有可能来自参与反应的 PF_6 的分解反应. 但 PF_5 和 POF_3 也可能由电解液中痕量的 H_2O 和锂盐阴离子 PF_6 反应生成, 而 C–F 可能是来自正极材料中的粘结剂 PVDF. 因此, 该结果仍无法确定锂盐是否参与到电解液的氧化分解反应中.

根据上述的研究结果可知, 由于电极/电解液界面反应本身的复杂性以及目前实验检测设备的局限性, 仅仅依靠实验检测方法无法满足对电解液反应机理研究的需求. 随着计算化学方法及计算机技术的发展, 研究者们开始将理论与实验研究有机地结合起来分析问题[17~21]. 本课题组[22, 23]采用量子化学计算方法(密度泛函理论)详细研究了几种常用的碳酸酯溶剂分子的氧化稳定性及其分解反应机理, 明确了 PC 和碳酸乙烯酯(EC)发生氧化分解反应时所产生的中间体、过渡态及产物. 通过计算溶剂分子的电子亲和能以及前线分子轨道能量, 我们发现, EC 的氧化稳定性明显高于线性碳酸酯, 包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)[22]. 这一计算结果与实验报道的结论相矛盾, 他们在 EC 与链状碳酸酯混合电解液中检测到这种混合溶剂电解液的氧化产物主要来自 EC[15, 24]. 作者认为, 在混合溶剂的电解液中, EC 之所以优先于氧化稳定性较低的链状碳酸酯发生分解反应, 可能是由于 EC 分子极性较大, 与锂盐阴离子基团的静电作用力较强. 因此, 当电池的正极电位增加时, EC 与带负电的阴离子优先富集到电池正极表面, 并发生氧化分解. 该推测随后被 Vatamanu 等[25]的分子动力学模拟结果所证实. 他们模拟了 $LiPF_6$/EC:DMC 电解液体系于不同的电极电位条件下在石墨电极表面的构型与组分. 结果发现, 由于 EC 分子极性比 DMC 大, 因此在高的正极电位下, 电极表面的电解液组分主要由 EC 和 PF_6^- 组成, 如图 1 所示. 由此可见, 在混合溶剂的电解液体系中, 低氧化/还原稳定性的分子未必是该电解液体系电化学稳定窗口的决定因素. 在高电极电位条件下富集到电极表面的溶剂组分的氧化/还原稳定性, 才是决定电解液电化学稳定窗口的关键.

Borodin 等[26]采用密度泛函理论方法研究了锂盐阴离子 PF_6^-和 BF_4^-对几种有机溶剂分子的氧化稳定性的影响. 他们发现, 上述两种阴离子的存在都降低了 EC、DMC 和 PC 的氧化稳定性. 并且溶剂分子在失去电子的同时发生 H 转移, 与锂盐阴离子中的 F 原子生成 HF. 在此之前, 大部分研究者们都认为 HF 是由电解液中痕量的 H_2O 与 PF_6^-离子反应生成的[15, 27]. Borodin 等提出了另一种产生 HF 的途径. 作者的计算研究结果也发现了溶剂分子与 PF_6^-和 BF_4^-两种锂

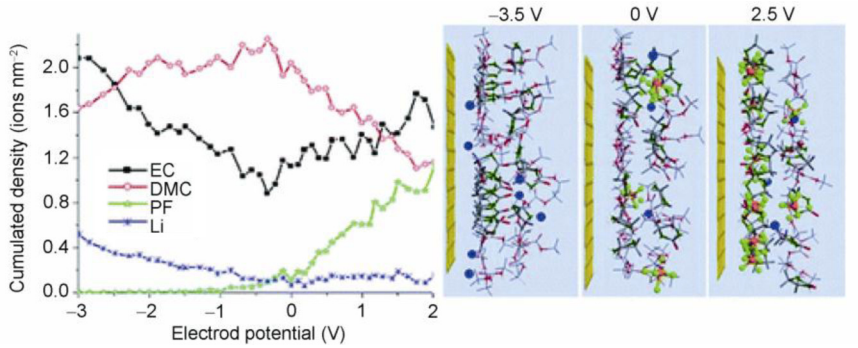


图 1　石墨电极表面电解液组分与电极电位的关系[25]

盐阴离子之间的 H 转移反应[28]. 在该工作中作者还研究了 ClO_4^-对 PC 氧化分解的影响. 结果表明, ClO_4^-降低 PC 的氧化分解反应电位比前两种阴离子更明显, 说明含 $LiClO_4$ 电解液的氧化稳定性要低于含 $LiPF_6$ 和 $LiBF_4$. ClO_4^-与 PC 分子发生氧化反应时, PC 中的 H 也发生转移, 与阴离子生成 $HClO_4$. 通过比较 PC-PF_6^-与 PC-ClO_4^-体系的氧化分解反应路径及相应的反应能量, 我们发现 PC-ClO_4^-体系发生分解反应并释放出 CO_2 所需要的过渡态能量低于前者. 该结果很好地解释了 Arakawa 等[13]检测到 $LiClO_4$/PC 体系发生氧化反应时 CO_2 气体产生速度比 $LiPF_6$/PC 体系快的现象 .

受阴离子影响碳酸酯氧化稳定性及分解机理这一结果的启发, 并基于高正电位条件下溶剂分子周围存在大量的其他溶剂分子的模拟结果[25], 作者又研究了电解液体系中 EC 分子对另一个 EC 分子的氧化稳定性及分解机理的影响[29]. 计算结果表明, 伴随着两个 EC 分子发生氧化反应, 其中一个 EC 的羰基氧夺取另一个 EC 分子的 H. 该 H 转移反应显著降低了 EC 分子的氧化稳定性. 并且计算得到的氧化电位比 EC-PF_6^-和 EC-BF_4^-体系分别低 0.8 和 0.5 V, 与 EC/ClO_4^-的相同[30]. 可见, 溶剂分子彼此间的影响是非常明显且不容忽略的. 而这也很好地解释了通过优化溶剂组分及溶剂比例可提高电解液体系氧化稳定性的实验结果[31]. 计算结果同时表明, 两个 EC 分子的氧化分解反应可经过具有较高能垒的分解路径生成含羰基的低聚物, 如图 2 所示. 这与 Lucht 等[32]所检测到的电极表面的 EC 基电解液氧化分解产物类似. 阴离子及溶剂分子对其它碳酸酯分子氧化稳定性的影响规律与 EC 类似[30, 33, 34].

比较遗憾的是目前的计算方法仍无法研究电极材料对电解液氧化分解反应的影响. 因此, 目前所报道的理论计算研究结果均忽略活性电极材料的影响. 少数已报道的考虑电极材料影响的理论计算文章, 也仅研究溶剂分子在电极材料结构表面的分解反应, 并未涉及到电子转移反应[35].

综上所述, 电解液环境在很大程度上影响碳酸酯的氧化稳定性及氧化分解反应机理. 其中, 电解液的锂盐阴离子(包括 PF_6^-、BF_4^-和 ClO_4^-)以及同种溶剂分子的存在会显著降低电解液的氧化稳定性, 且改变其分解反应机理及分解产物. 设计出对现有的碳酸酯溶剂分子具有较高的氧化稳定性(即其存在不会降低碳酸酯的氧化稳定性)的新型锂盐或溶剂分子, 有望提高现有电解液电化学窗口.

3　高压溶剂的开发及应用

1999 年, Hayashi 等[31]便开始探索由不同锂盐(包括 $LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$ 和 $LiBF_4$)以及溶剂分子(EC、PC、DMC、DEC 和乙二醇二甲醚(DME))混合而成的电解液的氧化稳定性. 通过测试电解液的氧化电位、电导率以及在 Li/$LiMn_{1.9}Co_{0.1}O_4$ 电池上的循环性能, 他们发现, 含 1 mol L^{-1} $LiPF_6$ 的 EC:DMC(1:1)电解液的氧化稳定性最高, 电池性能最佳. 同样的溶剂体系, 含 $LiPF_6$ 的电解液氧化稳定性比含 $LiClO_4$ 的高, 这与我们上述的计算结果一致[30]. 然而, 通过简单的溶剂优化所提高的电化学稳定窗口是有限的, 仍无法满足目前高压电极材料的要求.

离子液体由于具有低蒸汽压、低熔点、不可燃、高离子电导率以及高电化学稳定性等优点而受到研究者们的青睐. 目前已见报道的用于锂离子电池中的离子液体包括: 咪唑类、吡啶类和季铵类[36].

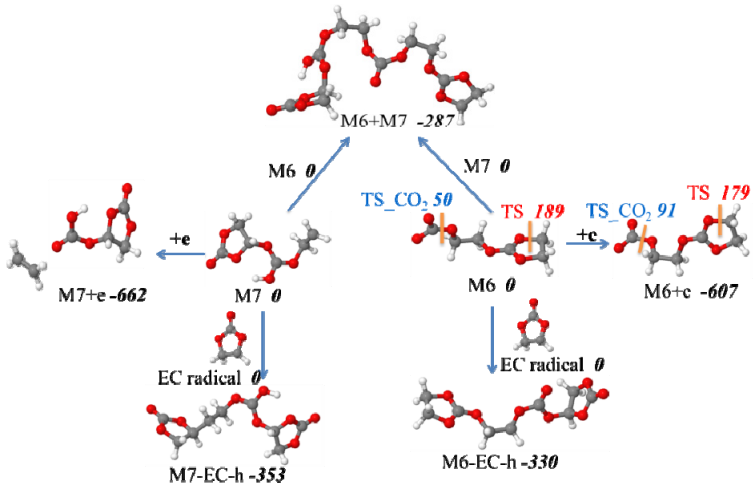


图 2 两个 EC 分子的氧化分解反应生成含羰基基团的低聚物[29]

Aurbach 等[37]尝试将离子液体四氟硼化 1-甲基-3-甲基咪唑(EMIBF$_4$)和四氟硼化 1-丁基-3-甲基咪唑(BMIBF$_4$)应用到 Li/LiNi$_{0.5}$Mn$_{1.5}$O$_4$ 电池中. 线性扫描测试结果表明, 这两种离子液体的氧化电位都高于 5 V(vs.Li/Li$^+$) (玻碳为工作电极, 扫速 20 mV s^{-1}). 加入锂盐 LiBF$_4$ 可进一步提高其电化学稳定窗口. 然而, 由于含 LiBF$_4$ 的离子液体电解液粘度大, 严重影响电池的低温和倍率性能. 只有将电池的运行温度提高到 60℃, 电池的放电容量及循环稳定性才有所提高. 这类咪唑类离子液体除了粘度较大外, 与金属锂负极的相容性也较差. 后续的相关研究报道比较少见.

吡啶和季铵类的离子液体相比较咪唑类离子液体, 具有更宽的电化学稳定窗口, 并且与金属锂负极具有较好的相容性[36]. Reddy 等[38]合成一系列的咪唑类和吡咯类离子液体并比较其物理性质及电化学性能. 实验结果表明, 含该离子液体的 Li/CF$_x$ 电池, 1/100 C 倍率的放电容量为 700 mA h g^{-1}, 高于使用碳酸酯基电解液体系. 然而, 该类电解液的粘度高, 电池倍率性能差.

Yu 等[39]将环丁砜(SL)引入到 1-丁基-1-甲基哌啶双(三氟甲磺酰基)亚胺盐离子液体(PP$_{14}$-TFSI)中, 显著提高了相应电池的倍率性能和循环稳定性. 其测试结果表明, 0.5 mol L^{-1} LiTFSI/PP$_{14}$/TFSI:SL(6:4)能将 Li/LiFePO$_4$ 电池在 0.05 C 和 1 C 倍率下的放电容量提高至 160 和 150 mA h g^{-1}(电位范围 2.5~4.2 V). 用锂盐二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)取代 LiTFSI 时,电解液可应用到更高压的电池体系 Li/Li$_{1.2}$Ni$_{0.2}$Mn$_{0.6}$O$_2$ 中. 该电池在 0.1 C 倍率下经过 50 次循环后(电位范围 2.0~4.8 V), 放电容量仍保持在 202.2 mA h g^{-1}, 略高于碳酸酯基电解液体系 1 mol L^{-1} LiPF$_6$/EC:DMC (1:1)的电池容量 200 mA h g^{-1}.

腈类是另一种具有高压稳定性的溶剂, 特别是二腈类有机物. Davidson 等[40]研究了己二腈在高压锂离子电池中的应用. 由于腈类的熔点高并且与石墨类负极相溶性差, 电解液溶剂必须含有具备负极成膜功能的 EC 作为共溶剂以及二草酸硼酸锂(LiBOB)作为辅助负极成膜添加剂. 含有锂盐 LiTFSI 的该类电解液在 MCMB/LiCoO$_2$ 电池中展示出较好的循环性能. 50 周(C/12, 充放电范围 2.5~4.5 V)循环后容量保持率大概为 86%. 但是, 电池的倍率性能较差, 电池在 C/12 倍率下的首次放电容量为 108 mA h g^{-1}, 而 1 C 倍率的放电容量仅为 51 mA h g^{-1}. 与此同时, 他们将电解液中的己二腈改为戊二腈, 但电池性能与前者类似[41].

随后, Okada 等[42]测试了分别含有 LiBF$_4$、LiPF$_6$ 和 LiTFSI 锂盐的二腈类溶剂(包括戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、癸二腈和十二烷二腈)与 EC 和 DMC 混合而成的一系列电解液的电化学稳定性(工作电极为玻碳电极, 扫速 5 mV s^{-1}). 实验结果表明, 含腈类的混合电解液比纯碳酸酯基电解液的氧化电位高 2 V 左右. 其中以 1 mol L^{-1} LiBF$_4$/EC:DMC:癸二腈(体积比 25:25:50)电解液的电化学性能最佳. 将该电解液应用到 Li/LiFePO$_4$ 电池中, 首次放电容量为 137 mA h g^{-1} (电压范围 2.5~6 V, 0.01 C 倍率).

除了上述的离子液体以及腈类溶剂外, 砜类有机溶剂也是备受瞩目的高压溶剂之一[43, 44]. 其中 SL 是目前研究最为广泛和深入的砜类溶剂之一. SL 在室温下为固体, 因此作为锂离子电池电解液时必须与其他粘度较低的溶剂混合, 例如线性碳酸酯. 作者采用分子动力学模拟的方法研究了不同比例的 1 mol L^{-1} $LiPF_6$/SL:DMC 混合电解液在石墨电极表面的组分与电极电位的关系[20]. 计算结果发现, 由于 SL 极性较大, 与电解液中的 Li^+之间的作用力远远高于 DMC. 因此, 当电池的负极电极电位增加时, 电极表面 SL 溶剂的浓度高于 DMC, 如图 3 所示. 又由于 SL 与石墨类负极材料相容性差, 因此, 在含 SL 溶剂的电解液中通常要加入具有负极成膜功能的添加剂.

Watanabe 等[45]发现, 含 $LiBF_4$ 锂盐的 SL:乙酸乙酯(EA)基电解液的氧化稳定性(5.99 V)明显高于 EC:DMC 基电解液(4.08 V). 但是, 前者的还原稳定性低于后者, 且与负极相容性差导致电池的性能差, 因此在应用中通常需要加入负极成膜添加剂碳酸亚乙烯酯(VC). 但是加入 VC 后, 电解液在 $Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (电压范围 3~5 V)电池中的性能仍不理想. 经过约 30 次循环后容量急剧下降. Li 等[46]将上述电解液的锂盐改为具有负极成膜功能的 LiBOB, 并用 DMC 代替乙酸乙酯制备新的电解液, 提高了 $Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (电压范围 3.5~5.0 V, 充放电倍率为 0.5 C)电池的循环稳定性. 电池 100 次循环后放电容量为 90.3 mA h g^{-1} (容量保持率 78.7%). Cui 等[47]将 γ-丁内酯(GBL)引入到 SL 混合电解液体系(1 mol L^{-1} LiBOB/SL:GBL:DMC)中, 进一步提高了 $Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电池的循环性能, 100 次循环(电压范围 3.0~5.0 V, 充放电倍率为 0.5 C)后容量保持率为 85.9%.

由上述的研究结果可知, 将具有高压稳定性的新型溶剂全部或部分代替目前常用的碳酸酯溶剂确实能有效提高电解液的氧化稳定性. 并且大部分的新型有机溶剂具有可燃性低等优点, 有望从根本上提高锂离子电池的安全性能. 但缺点是, 大部分的新型溶剂还原稳定性差和粘度高,导致电池负极材料的循环稳定性及电池的倍率性能降低.

4　成膜添加剂的开发及应用

与上述高压溶剂相比较, 高压成膜添加剂的优点在于添加量低(< 5%), 基本不影响碳酸酯基电解液的物理性质.

Park 等[48]在其研究论文中提到, 添加 0.2%的四苯基氨化膦(TPPA)到 1 mol L^{-1} $LiPF_6$/EC:DMC:EMC (1:1:1 体积比)电解液中, 可将 MCMB/$LiCoO_2$ 电池的循环稳定性从 200 次容量保持率 84.2%提高至 94.6% (电位范围 3.0~4.4 V, 充放电倍率为 1 C). X 射线光电子能谱(XPS)的表征以及 Li/MCMB 半电池性能测试结果表明 TPPA 只是在正极表面发生氧化分解并形成保护膜, 从而提高全电池的循环稳定性. MCMB 电极的表面未检测到 TPPA 的还原分解产物.

Lucht 等[49]报道了三种能提高 $Li/Li_{1.17}Mn_{0.58}Ni_{0.25}O_2$ 电池性能的无机成膜添加剂, 包括 LiBOB、二氟二草酸硼酸锂 $LiBF_2(C_2O_4)$和四甲氧基钛 TMTi. XPS、红外光谱和交流阻抗的测试结果表明, 上述添加剂均能在正极表面反应, 并形成有效的界面保护膜, 从而提高电池的循环性能. 含上述添加剂的电池

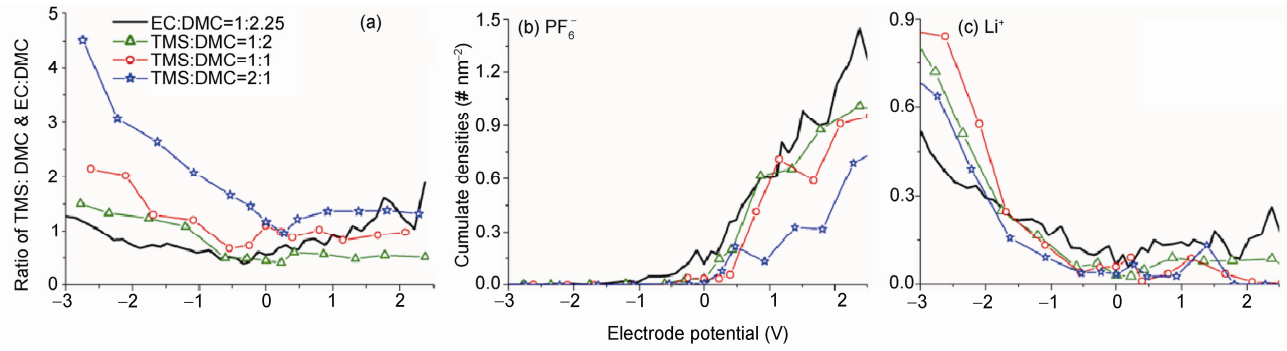


图 3　1 mol L^{-1} $LiPF_6$/SL:DMC 电解液在电极表面的组分与电极电位的关系[20]

经过(0.2 C 倍率, 电位范围 2.0~4.9 V) 50 次循环后容量损失低于 10%, 而不含添加剂的体系容量损失达 15%.

本课题组[50]把 0.5%的三(五氟苯基)膦(TPFPP)添加至 1 mol L^{-1} $LiPF_6$/EC:DMC:DEC (1:1:1 体积比)的电解液中, 将 Li/$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电池 55 次循环后的容量保持率从 70.3%提高到 85.0% (0.2 C 倍率, 电位范围 3.5~4.9 V). 理论计算以及电极表面组分的表征测试结果表明, TPFPP 优先于溶剂分子发生氧化分解反应, 并在 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电极表面形成一层保护膜. 除上述添加剂外, 已见报道的具有正极成膜功能的添加剂还包括琥珀酰酐[51]、三甲氧基磷[52]、*N*,*N*'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺[53]、三(三甲基硅基)磷[54]和反(五氟苯荃)硼[55]等.

上述的成膜添加剂都是通过在电池的正极表面形成保护膜以提高电池的高压循环稳定性. 这些添加剂在电池负极没有成膜的功能, 或者文章作者未研究这方面的作用. 本课题组[56]最近报道了一种新型的添加剂丙烯基-1,3-磺酸内酯(PES), 它能同时在锂离子电池的正、负极表面形成保护膜. 在 1 mol L^{-1} $LiPF_6$/EC:EMC 电解液中添加 5%的 PES 能显著提高 $LiMn_2O_4$/石墨电池的室温和高温循环稳定性. 并且该添加剂的高温性能明显优于 VC, 如图 4 所示. 在 60℃条下, 电池经过 150 次循环后, 不含添加剂以及含添加剂 PES、VC 的容量保持率分别为 68%、91%和 82%. XPS 测试结果表明, PES 在石墨负极表面形成的保护膜能有效抑制正极材料所溶解的金属离子的沉积, 解释了 PES 优良性能的原因.

Hwang 等[57]证实了通过设计负极的界面膜组分, 抑制金属 Mn 离子在其表面的沉积也可提高高压电池的性能. 硫酸亚丙酯(PCS)具有较低的还原稳定性, 能优先于碳酸酯基溶剂分子发生还原分解, 并在 MCMB 负极表面形成一层保护膜. 该保护膜能有效抑制从 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电极溶解下来的金属离子在负极表面的沉积, 从而提高电池的循环稳定性. Abrahama 等[58]提出多氟烷基取代碳酸乙烯酯(PFO-EC)为另外一种能同时能在电池正负极表面成膜的添加剂. 含 0.5%的 PFO-EC 能有效提高石墨/$Li_{1.2}Ni_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.1}O_2$ 全电池的循环稳定性及倍率性能.

综上所述, 在碳酸酯基电解液中加入少量的(< 5%)成膜添加剂, 使其优先于溶剂分子发生氧化/还原分解反应, 并在电极表面形成一层有效的保护膜, 可抑制碳酸酯基溶剂的后续分解. 性能优异的添加剂所形成的膜甚至可抑制正极材料金属离子的溶解以及在负极的沉积, 从而显著提高电极/电解液界面稳定性及电池的循环性能.

5 结论

碳酸酯基电解液在高电压条件下的持续氧化分解反应, 以及正极材料中金属离子的溶解和再沉积问题, 限制了高压锂离子电池的发展和应用. 新型高电压稳定溶剂体系的应用, 全部或部分代替现有碳酸酯溶剂, 有望从根本解决高压电极/电解液界面不稳定性问题. 目前所报道的大部分新型耐高压溶剂存在粘度高、与负极相容性差等不足, 导致电池的倍率性能和循环稳定性差. 如何降低电解液的粘度和提高电解液与负极的相容性问题是新型耐高压溶剂开发的重点. 电极成膜添加剂是一类能优先于电解

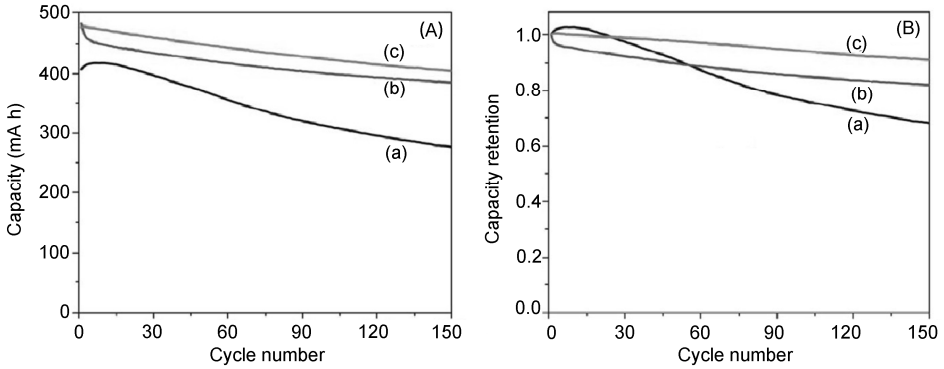


图 4 60℃条件下, $LiMn_2O_4$/石墨软包电池在不含(a)与含 3% VC (b)和 5% PES (c)电解液中的循环稳定性(A)和容量保持率(B)[56]

液中的溶剂分子发生还原/氧化反应的物质. 它通过优先反应并且在电极表面形成一层有效保护膜来提高电极/电解液界面稳定性. 性能优越的添加剂能同时在电池的正极和负极反应, 所形成的膜能有效抑制碳酸酯溶剂的后续氧化和还原分解, 甚至能抑制电极材料中金属离子的溶解与沉积.

致谢 本工作得到国家自然科学基金-广东省人民政府自然科学联合基金重点项目(U1134002)、广东省自然科学基金团队项目(10351063101000001)、国家自然科学基金-青年基金(21303061)和高等学校博士学科点专项科研基金(20134407120009)资助, 特此致谢.

参考文献

1 Armand M, Tarascon JM. Building better batteries. *Nature*, 2008, 451: 652–657
2 Zhang X, Ross Jr PN, Kostecki R, Kong F, Sloop S, Kerrb JB, Striebel K, Cairns E J, McLarnon F. Diagnostic characterization of high power lithium-ion batteries for use in hybrid electric vehicles. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A463–A470
3 Goodenough JB, Park KS. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1167–1176
4 Choi NS, Chen ZH, Freunberger SA, Ji XL, Sun YK, Amine K, Yushin G, Nazar LF, Cho J, Bruce PG. Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 9994–10024
5 李伟善. 储能锂离子电池关键材料研究进展. 新能源进展, 2013, 1: 95–105
6 Li BZ, Xing LD, Xu MQ, Lin HB, Li WS. New solution to instability of spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as cathode for lithium ion battery at elevated temperature. *Electrochem Commun*, 2013, 34: 48–51
7 Xiang XD, Li XQ, Li WS. Preparation and characterization of size-uniform Li $[Li_{0.131}Ni_{0.304}Mn_{0.565}]O_2$ particles as cathode materials for high energy lithium ion battery. *J Power Sources*, 2013, 230: 89–95
8 Zhang LL, Ma YL, Du CY, Yin GP. Research on the high-voltage electrolyte for lithium ion batteries. *Process Chem*, 2014, 26: 553–559
9 Cho AR, Son JN, AravindanV, Kim H, Kang KS, Yoon WS, Kim WS, Lee YS, Carbon supported. Al doped-$Li_3V_2(PO_4)_3$ as a high rate cathode material for lithium- ion batteries. *J Mater Chem*, 2012, 22: 6556–6560
10 Liu J, Manthiram A. Improved electrochemical performance of the 5 V spinel cathode $LiMn_{1.5}Ni_{0.42}Zn_{0.08}O_4$ by surface modification. *J ElectrochemSoc*, 2009, 156: A66–A72
11 Wu HM, Belharouak I, Abouimrane A, Sun YK, Amine K. Surface modification of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ by ZrP_2O_7 and ZrO_2 for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 2909–2913
12 Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev*, 2004, 104: 4303–4417
13 Arakawa M, Yamaki JI. Anodic oxidation of propylene carbonate and ethylene carbonate on graphite electrodes. *J Power Sources*, 1995, 54: 250–254
14 Kanamura K. Anodic oxidation of nonaqueous electrolytes on cathode materials and current collectors for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources*, 1999, 81–82: 123–129
15 Moshkovich M, Cojocaru M, Gottlieb HE, Aurbach D. The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS. *J ElectroanalChem*, 2001, 497: 84–96
16 Aurbach D, Markovsky B, Levi MD, Levi E, Schechter A, Moshkovich M, Cohen Y. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries. *J Power Sources*, 1999, 81–82: 95–111
17 Vatamanu J, Xing LD, Li WS, Bedrov D. Influence of temperature on the capacitance of ionic liquid electrolytes on charged surfaces. *PCCP*, 2014, 16: 5174–5182
18 Xing LD, Vatamanu J, Borodin O, Bedrov D. On the atomistic nature of capacitance enhancement generated by ionic liquid electrolyte confined in subnanometer pores. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 132–140
19 Xing LD, Vatamanu J, Bedrov D, Smith GD. Nanopatterning of electrode surfaces as a route to improved energy storage in electrostatic capacitors. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 1124–1129
20 Xing LD, Vatamanu J, Borodin O, Smith GD, Bedrov D. Electrode/electrolyte interface in sulfolane-based electrolytes for li ion batteries: a molecular dynamics simulation study. *J Phys Chem C*, 2012,116: 23871–23881
21 Xing LD, Li WS, Xu MQ, Li TT, Zhou L. The reductive mechanism of ethylene sulfite as solid electrolyte interface film forming additive for lithium ion battery. *J Power Sources*, 2011, 196: 7044–7047
22 Xing LD, Li WS, Wang CY, Xu MQ, Tan CL, Yi J. Theoretical investigations on oxidative stability of solvents and oxidative

decomposition mechanism of ethylene carbonate for lithium-ion battery use. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 16596–16602
23 Xing LD, Wang CY, Li WS, Xu MQ, Meng XL, Zhao SF. Theoretical insight into oxidative decomposition of propylene carbonate in the lithium ion battery. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 5181–5187
24 Joho F, Nova k, Sniftirs P. Investigation of the oxidative decomposition of organic-carbonate-based electrolytes for lithium-ion cells. *Electrochim Aata*, 2000, 45: 3589–3599
25 Vatamanu J, Borodin O, Smith GD. Molecular dynamics simulation studies of the structure of a mixed carbonate/$LiPF_6$electrolyte near graphite surface as a function of electrode potential. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 1114–1121
26 Borodin O, Jow TR. Quantum chemistry studies of the oxidative stability of carbonate, sulfoneand sulfonate-based electrolytes doped with BF_4^-, PF_6^- anions. *ECS Trans*, 2011, 33: 77–84
27 Ravdel B, Abraham KM, Gitzendanner R, DiCarlo J, Lucht B, Camoion C. Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes. *J Power Sources*, 2003, 119–121: 805–810
28 Xing LD, Borodin O, Smith GD, Li WS. Density functional theory study of the role of anions on the oxidative decomposition reaction of propylene carbonate. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 13896–13905
29 Xing LD, Borodin O. Oxidation induced decomposition of ethylene carbonate from DFT calculations -importance of explicitly treating surrounding solvent. *PCCP*, 2012, 14: 12838–12843
30 Wang YT, Xing LD, Li WS, Bedrov D. Why do sulfone-based electrolytes show stability at high voltages? Insight from density functional theory. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 3992–3999
31 Hayashi K, Nemoto Y, Tobishima SI, Yamaki JI. Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells. *Electrochim Acta*, 1999, 44: 2337–2344
32 Yang L, Ravdel B, Lucht BL. Electrolyte reactions with the surface of high voltage $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$cathodes for lithium-ion batteries and energy storage. *Electrochem Solid-State Lett*, 2010, 13: A95–A97
33 Wang YT, Xing LD, Borodin O, Huang WN, Xu MQ, Li XP, Li WS. Quantum chemistry study of the oxidation-induced stability and decomposition of propylene carbonate-containing complexes. *PCCP*, 2014, 16: 6560–6567
34 Li TT, Xing LD, Li WS, Peng B, Xu MQ, Gu FL, Hu SJ. Theoretic calculation for understanding oxidation process of 1,4-dimethoxy benzene based compounds as redox shuttles for overcharge protection of lithium ion battery. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 4988–4994
35 Leung K. First-principles modeling of the initial stages of organic solvent, decomposition on $Li_xMn_2O_4$(100) surfaces. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 9852–9861
36 Lewandowski A, Swiderska-Mocek A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies. *J Power Sources*, 2009, 194: 601–609
37 Markevich E, Baranchugov V, Aurbach D. On the possibility of using ionic liquids as electrolyte solutions for rechargeable 5 V Li ion batteries. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 1331–1334
38 Madria N, Arunkumar TA, Nair NG, Vadapalli A, Huang YW, Jones SC, Reddy V P. Ionic liquid electrolytes for lithium batteries: Synthesis, electrochemical,and cytotoxicity studies. *J Power Sources*, 2013, 234: 277–284
39 Xiang J, Wu F, Chen RJ, Li L, Yu HG. High voltage and safe electrolytes based on ionic liquid and sulfone for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2013, 233: 115–120
40 Abu-Lebdeh Y, Davidson I. High-voltage electrolytes based on adiponitrile for Li-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: A60–A65
41 Abu-Lebdeh Y, Davidson I. New electrolytes based on glutaronitrile for high energy/power Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2009, 189: 576–579
42 Nagahama M, Hasegawa N, Okada S. High voltage performances of Li_2NiPO_4F cathode with dinitrile-based electrolytes. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: A748–A752
43 Xu K, Angell CA. Sulfone-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2002,149: A920–A926
44 Shao N, Sun XG, Dai S, Jiang DE. Electrochemical windows of sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries. *J Phys Chem B*, 2011,15: 12120–12125
45 Watanabe Y, Kinoshita SI, Wada S, Hoshino K, Morimoto H, Tobishima SI. Electrochemical properties and lithium ion solvation behavior of sulfone–ester mixed electrolytes for high-voltage rechargeable lithium cells. *J Power Sources*, 2008, 179: 770–779
46 Li CL, Zhao YY, Zhang HM, Liu JL, Jing J, Cui XL, Li SY. Compatibility between $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ and electrolyte based upon lithium bis(oxalate)borate and sulfolane for high voltage lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2013, 104: 134–139
47 Cui XL, Zhang HM, Li SY, Zhao YY, Mao LP, Zhao W, Li YL, Ye XS. Electrochemical performances of a novel high-voltage electrolyte based upon sulfolane and γ-butyrolactone. *J Power Sources*, 2013, 240: 476–485

48 Lee JN, Han GB, Ryou MH, Lee DJ, Song JC, Choi JW, Park JK. N-(triphenylphosphoranylidene) aniline as a novel electrolyte additive for high voltage $LiCoO_2$ operations in lithium ion batteries. *Electrochem Acta*, 2011, 56: 5195–5200
49 Li Y, Markmaitree T, Lucht BL. Inorganic additives for passivation of high voltage cathode materials. *J Power Sources*, 2011, 196: 2251–2254
50 Xu MQ, Liu YL, Li B, Li WS, Li XP, Hu SJ. Tris (pentafluorophenyl) phosphine: an electrolyte additive for high voltage Li-ion batteries. *Electrochem Commun*, 2012, 18: 123–126
51 Tarnopolskiy V, Kalhoff J, Nádherná M, Bresser D, Picard L, Fabre F, Rey M, Passerini S. Beneficial influence of succinic anhydride as electrolyte additive on the self-discharge of 5 V $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ cathodes. *J Power Sources*, 2013, 236: 39–46
52 Li ZD, Zhang YC, Xiang HF, Ma XH, Yuan QF, Wang QS, Chen CH. Trimethylphosphite as an electrolyte additive for high-voltage lithium-ion batteries using lithium-rich layered oxide cathode. *J Power Sources*, 2013, 240: 471–475
53 Yang JP, Zhao P, Shang YM, Wang L, He XM, Fang M, Wang JL. Improvement in high-voltage performance of lithium-ion batteries using bismaleimideas an electrolyte additive. *Electrochem Acta*, 2014, 121: 264–269
54 Yan GC, Li XH, Wang ZX, Guo HJ, Wang C. Tris (trimethylsilyl)phosphate: a film-forming additive for high voltage cathode material in lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2014, 248: 1306–1311
55 Zheng JM, Xiao J, Gu M, Zuo PJ, Wang CM, Zhang JG. Interface modifications by anion receptors for high energy lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2014, 250: 313–318
56 Li B, Wang YQ, Rong HB, Wang YT, Liu JS, Xing LD, Xu MQ, Li WS. A novel electrolyte with the ability to form a solid electrolyte interface on the anode and cathode of a $LiMn_2O_4$/graphite battery. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 12954–12961
57 Cheng JH, Hy S, Rick J, Wang FM, Hwang BJ. Mechanistic basis of enhanced capacity retention found with novel sulfate-based additive in high-voltage li-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 22619–22626
58 Zhu Y, Casselman MD, Li Y, Wei A, Abrahama DP. Perfluoroalkyl-substituted ethylene carbonates: novel electrolyte additives for high-voltage lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2014, 246: 184–191

Research processes on electrolytes for high voltage lithium ion battery

XING LiDan*, XU MengQing, LI WeiShan*

School of Chemistry and Environment, South China Normal University; Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage (Ministry of Education); Key Laboratory of Electrochemical Technology on Energy Storage and Power Generation of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510006, China
*Corresponding authors (email: xingld@scnu.edu.cn; liwsh@scnu.edu.cn)

Abstract: Instability of the electrode/electrolyte interface is the bottleneck in the development of high-voltage lithium ion battery. The improvement in the interface stability is necessary for the commercialization of high-voltage lithium ion battery. The progress in the experimental and theoretical investigations on oxidative decomposition mechanism of electrolytes based on carbonates, new electrolytes and new film-forming additives for high voltage lithium ion battery is reviewed in this paper.

Keywords: high-voltage lithium ion battery, electrode/electrolyte interface, reaction mechanism, electrolyte, additive