

锂离子电池新型电解质锂盐的研究进展

邬申毅

江西赣锋循环科技有限公司 江西 新余 338000

[摘要] 历经30年的发展, 锂离子电池已经成为目前最重要的电化学储能系统, 电解质是锂离子电池的重要组成部分, 对于电池的输出电压、倍率性能、适用温度范围、循环性能和安全性能等在20世纪90年代以来产生了重要的影响。而锂盐作为液体电解液的关键组分, 是决定电解液性能的重要因素。本文介绍了近年来应用于锂离子电池的各种新型锂盐, 并讨论了它们的优缺点及在锂离子电池中的应用前景。

[关键词] 锂离子电池; 新型电解质锂盐; 研究进展

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6288.2021.09.1642

近30年的发展以来, 锂离子电池已经成为目前最重要的电化学储能系统, 在动力电池、储能电池、小型电池等诸多领域都有着广泛的应用, 并且在多数应用场景下都占据着最大的市场份额。在锂离子电池具有能量密度大、工作电压高、无记忆功能和使用寿命长等特点, 是目前应用最广的可充式电池。但是, 随着技术的进步和社会的发展, 人们对锂离子电池的能量密度、倍率性能、适用温度、循环寿命和安全性等都提出了更高的要求, 这些都有赖于正极、负极、电解液和隔膜四大关键材料的进步。

一、锂离子电池电解质概述

电解液作为锂电池的关键材料, 直接影响电池的倍率、容量、循环寿命、适用温度和安全等性能。电解液一般由锂盐、溶剂和添加剂组成。锂盐是电解液中锂离子的提供者, 目前, 常见的锂盐有LiPF₆ (六氟磷酸锂)、LiAsF₆ (六氟砷酸锂)、LiClO₄ (高氯酸锂)等, 但是LiAsF₆ 具有毒性且价格昂贵; LiClO₄ 具有较大的安全风险, 因而这两种锂盐罕有使用。LiPF₆以其极高的离子电导率是应用最广泛的电解质锂盐。但LiPF₆也存在热稳定性较差, 遇水易分解等问题, 难以满足高性能锂离子电池的需求。因此, LiFSI (双氟磺酰亚胺锂)、LiTFSI (双三氟甲基磺酰亚胺锂)、LiBF₄ (四氟硼酸锂)、LiBOB (二草酸硼酸锂)、LiDFOB (草酸二氟硼酸锂)、LiPF₂O₂ (二氟磷酸锂)和 LiDTI (4, 5-二氟基-2-三氟甲基咪唑锂)等新型锂盐的开发逐渐受到了科研人员的重视。

二、新型锂离子电池用锂盐研究

2.1 双草酸硼酸锂

双草酸硼酸锂 (LiBOB) 是一种新型锂离子电池电解质, 与硼原子相连的草酸根具有强烈的吸电子能力, 可以有效分散负电荷, 使阴阳离子键的作用力减小, 降低了与Li⁺的缔合作用, 有利于LiBOB在有机溶剂中的溶解及解离。

LiBOB在有机溶剂中具有较高的溶解度、热稳定性和电导率, 且无HF等副产物, 不腐蚀电极, 环境友好。文献报道, LiBOB可有效防止LiFSI对铝集流体的腐蚀, 可抑制溶剂PC在石墨负极表面的还原分解, 显著提高MCMB负极在高温下的稳定性, 同时, LiBOB的高温性能很好, 最大的优点是成膜性好。在各种新型的锂盐中, LiBOB是未来最有可能替代LiPF₆的锂盐之一。因此LiBOB在锂离子电池电解液中的应用引起关注, 于此同时, LiBOB的合成亦成为研究热点。室温下, LiBOB在大多数常用有机溶剂如二甲氧基乙烷 (DME)、四氢呋喃 (THF)、二甲基亚砜 (DMSO)、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸丙烯酯 (PC) 中的溶解度能够达到1 mol/L以上, 在DME中的溶解度能够达到1.6 mol/L。LiBOB具有两个最显著的优点: ①以LiBOB作锂盐的电解液, 锂离子电池可以在高温下工作而容量不衰减。②以LiBOB作锂盐的电解液, BOB-阴离子能够在石墨负极形成稳定有效的SEI膜。即使在单纯PC存在下, 电池仍然能够正常充放电, 不会出现石墨剥落现象, 这是现有其他任何锂盐所不具备的性质。因此, LiBOB电解液能够有效提高正极材料和负极材料的热稳定性, 可以大大提高锂

离子电池的安全性。

2 全氟烷基磺酰亚胺锂盐

离子半径大, 离子电导率高, 其热分解温度超过360℃, 具有很高的热稳定性和不易水解的特性, 是近几年来受到广泛关注的一种电解质锂盐。但是其会腐蚀锂离子电池的正极集流体铝箔, 这一点限制了其在传统的锂离子电池中的使用。LiFSI分子中的氟原子具有强吸电子性, 能使N上的负电荷离域, 离子缔合配对作用较弱, Li⁺容易解离, 因而电导率较高。相比商业化LiPF₆, LiFSI具有电导率高、水敏感度低和热稳定性好等优点。相比LiTFSI, LiFSI对Al箔的腐蚀电位更高 (4.2V)。此外, 还能有效提高低温放电性能, 抑制软包电池胀气。

3 磷系锂盐

磷系锂盐的典型代表为三[邻苯二酚]磷酸锂 (LTBP)。这种化合物从结构上分析是用邻苯二酚基取代了LiPF₆上的6个氟原子。它与LiPF₆最显著的差别是其不易水解。LTBP的热稳定性较好, 150℃分解, 分解后产物能在230~260℃稳定存在, 继续升高温度会分解为LiPO₃, LiPO₃在300℃以上仍能以安全的凝聚态存在。LiPO₂F₂也是一种典型的磷系锂盐, 其具有较好的低温性能, 同时也能改善电解液的高温性能。LiPO₂F₂通常作为添加剂使用, 能在负极表面形成一层富含Li_xPO_yF_z和LiF成分的SEI膜, 有利于降低电池界面阻抗, 有效提升电池的循环性能。

三、锂离子电池电解质的未来展望

现阶段, 大量研究致力于新型锂盐的开发及混合锂盐的使用, 以期最终达到“成本降低、安全提高、效率长久”的目标。但随着对锂离子电池性能更高要求的提出, 以及它本身还不能较好解决的安全性能等问题, 使其发展和应用受到了一定的限制。而聚合物电解质迅速发展及其应用于锂离子电池, 不仅解决液态电解质锂离子电池的可靠性和安全性问题, 而且也较好地满足了小型电子产品对可充电电池高能量密度、轻薄膜化、可靠性好等性能要求。因而在小型可充电电池中, 对聚合物锂离子电池的研究开发和应用将会是以后研究和发展的重点。

四、结论

综上所述, 随着科技的发展, 对锂离子电池的性能要求逐步提高。由于简单锂盐的结构和稳定性特点, 使得它们的应用遇到种种障碍, 因此开发新的电解质锂盐是锂离子电池研究的重要方面。其中, LiFSI和LiPO₂F₂是最有应用前景的新型锂盐, 更加深入地研究这两种锂盐在锂离子电池中的应用, 将会推动锂离子电池的发展。

参考文献

- [1] 刘璐, 王红蕾, 张志刚. 锂离子电池的工作原理及其主要材料[J]. 科技信息, 2009 (23).
- [2] 李世友, 赵冬妮, 崔玲等. 锂离子电池新型电解质锂盐的研究进展[J]. 化工新型材料, 2016 (9): 56-58.
- [3] 宋印涛, 李连仲, 丁静, 李艳平. 锂离子电池电解质盐的研究进展[J]. 浙江化工, 2010 (08).