

2003-05-28

Conductance Properties for Electrolyte of Lithium Ion Battery at Low Temperature

Jing-li HAN

Yan-mei YU

Jian CHEN

Chun-tong WANG

Recommended Citation

Jing-li HAN, Yan-mei YU, Jian CHEN, Chun-tong WANG. Conductance Properties for Electrolyte of Lithium Ion Battery at Low Temperature[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(2): 222-227.

DOI: 10.61558/2993-074X.1509

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss2/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)02-0222-06

锂离子电池电解液低温导电性能的研究

韩景立^{1*}, 于燕梅¹, 陈 健¹, 万春荣²

(1. 清华大学化工系, 北京 100084; 2. 清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

摘要: 本文研究了用于锂电池的 LiPF₆-乙烯碳酸酯(EC)-甲基乙酸酯(MA)电解液体系, 测定了该体系在不同的溶剂配比和盐浓度下于 20 ~ -50 时的电导率, 给出该体系性能最佳的溶剂配比和盐浓度, 以此进行循环伏安和充放电测试, 并与商用电解液(LiPF₆-EC-二乙基碳酸酯(DEC))进行了比较.

关键词: 低温导电性; 电解液; 锂离子电池

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

锂离子电池低温电解液研究已成为目前该领域的热点之一, 其中主要的问题是探索电池的工作温度, 也就是溶剂的液态范围能从室温拓展到更低温度. 虽然乙烯碳酸酯(EC)因其高凝固点(36.4 °C)而不适用于作低温电解液溶剂, 但 EC 不仅在石墨电极表面能生成性能非常好的 SEI 膜(固态电解质界面), 隔离电极和电解液, 抑制溶剂分子的共嵌入, 从而避免电极剥层, 而且, EC 所具有的高介电常数和高供体数(DN)亦倍受研究者重视. 人们曾经尝试了多种高沸点, 低熔点溶剂与 EC 混合使用, 期望由此增加体系的微观无序度, 以提高电导率, 又利用多元溶剂性质间的相互弥补, 得到性能优越的能用于低温环境的 EC 基锂离子电池电解液.

Y. Ein-Eli 等^[1]认为, 在不对称的烷基碳酸酯上必须存在甲氧基才有助于形成 CH₃OCO₂Li 和 CH₃OLi, 进而在石墨阳极上形成一层高效的钝化层, 从而保证整个电池体系具有高稳定的充放电循环寿命. Y. Ein-Eli 等又在 22 ~ -40 °C 范围内测定了各种锂盐在 MF + EC 溶剂中的电导率^[2], 研究了碳阳极在该溶剂体系的电化学性能, 发现相关的电极过程是: 锂盐和 MF 首先被还原, 其次是 EC 在电极表面还原生成由 (CH₂OCO₂Li)₂ 组成的致密钝化层, 之后才是 Li⁺ 在石墨电极中开始嵌入, 可是 MF 还原生成的 HCOOLi 会部分溶解导致 SEI 膜消蚀.

MF 还原生成 HCOOLi 的主要原因是 MF 分子中存在着甲酰基, 不仅甲基乙酸酯(MA)的沸点(58 °C)比 MF(32 °C)的还高, 而且二者冰点接近(-99 °C), 又因 MA 分子结构中的乙酰基即使被还原也不会产生 HCOOLi. 所以, 用 MA 配制的电解液不仅其工作温度的高端会比用

收稿日期:2002-09-09, 修订日期:2003-01-07

*通讯联系人, Tel:13911020996 E-mail:hanjl@mail.tsinghua.edu.cn

清华大学基础研究基金(200115007)资助

MF 的高,而且钝化膜更稳定^[3],并同样具有耐湿性^[2]. 鉴于 LiPF_6 是目前常用的锂盐,为此本文即以 EC 和 MA 为混合溶剂, LiPF_6 为导电盐作锂离子电池低温电解液,测定了该体系的低温电导率,铂电极循环伏安曲线,以及电池的充放电特性,并与商用电解液进行比较.

1 实验

1.1 试剂与设备

试剂:EC(电池纯,中科院高能所),MA(化学纯,北京市旭东化工厂),商用电解液(电池纯,北京星恒电源有限公司),4A 型分子筛(工业品,中科院大连化物所),卡尔费休试剂(分析纯,天津四友公司),锂箔(电池纯,北京有色金属研究总院), LiCoO_2 (电池纯,自制),导电乙炔黑(工业品,广东粤鹏精细化工公司),聚偏氟乙烯(60%,常州中昊晨光化工院),N,N-二甲基甲酰胺(分析纯,北京化学试剂公司),聚丙烯微孔膜(Celgard-2400,美国 micron 公司). 以上 EC, LiPF_6 及商用电解液直接使用,MA 须经蒸馏提纯,再由经 300 活化 48 h 的 4A 型分子筛对蒸出液脱水. 锂盐和 EC(常温下固体,密度 1.3208 g/cm^3) 及 MA 的取样均在充有氩气的手套箱内完成.

设备:KEITHLEY Model 3321 阻抗容抗感抗电导测定仪,684 KF 库仑水分分析仪,LJB 半导体冷阱(天津天冷公司),布劳恩手套箱工作站(配备水氧分析仪),CHI660 电化学分析仪,罗素 DJSI 型电导池,试验电池,试验电导池,蓝电电池测试系统.

1.2 实验过程

1) 按比例将固体 EC 溶解于 MA 形成二元混合溶剂,再添加定量 LiPF_6 . 因为盐溶解时会放出大量热,故加入过程必须缓慢且充分搅拌,配制好的电解液装入电导池密封.

2) 采用四电极测量法,用 KEITHLEY Model 3321 阻抗容抗感抗电导测定仪测量电导. 测量时,电压为 1 V,频率为 1 kHz,用 LJB 半导体冷阱控制温度,于 20 测定商用电解液的电导,得出的电导率为 6.71 mS/cm ,与文献值 6.72 mS/cm 相符^[4].

3) 取一定量的 LiCoO_2 样品(占总重量 80%)和导电乙炔黑(占总重量 10%),与粘接剂聚偏氟乙烯(占总重量的 10%)的 N,N-二甲基甲酰胺溶液均匀混合成浆料,然后将混合浆料均匀地涂在铝箔上,于 120 真空干燥 12 h,裁成直径为 16 mm 的圆片,于 150 真空干燥 24 h 以上,该圆片即为试验电池的正极. 将圆片的质量减去铝箔的质量并乘以混浆中 LiCoO_2 所占的质量百分比就得出该电极活性材料的质量.

在充满氩气的手套箱中组装电池,负极为金属锂片,隔膜为 Celgard-2400 聚丙烯微孔膜. 组装时将正极片放在试验电池内并于其上滴加 3~4 滴电解液,覆上隔膜,安放好聚四氟乙烯箍圈,于隔膜上滴加约 10 滴的电解液,压上金属锂片,即成试验电池,用蓝电电池测试系统进行恒电流充放电测试,用 CHI660 电化学分析仪进行循环伏安测试.

2 结果与讨论

2.1 温度,溶剂配比和电解质浓度对电导率的影响

在 20~ - 50 范围内测定了各实验体系的电导率,结果列于表 1. 从表 1 可见,各体系的电导率均随温度降低而减小. 其原因是温度降低使溶剂分子趋于有序,从而内部结构的松弛度

减少,致使离子在电场中发生电迁移的活化能增加.又因随着温度降低溶剂的介电常数减小,致使离子之间的静电相互作用产生的阻滞效应(表现为电泳力和松弛力等)增大,甚至使正负离子之间形成相当数量不导电的离子对.此外,温度的降低还会增加溶剂的粘度.以上等等都使得离子在运动中受到的摩擦阻力增大,从而引起电导率减小.

当温度降到约 - 30 时,电导率减小的趋势虽然不变,但下降的程度开始变缓,原因是低温下离子的无序热运动变慢,其正负离子相互碰撞(甚至缔合)的机会以及对定向电场力的削弱程度均将减少,从而使得在较低的温度下,电导率下降的趋势变缓.

表 1 中,体积比为 1:1 的 EC:MA 的电解液在 20 ~ - 50 温度区间内都表现出较高的电导率,EC 是同时具有高介电常数和高粘度的溶剂,若于其中加入低分子量,低粘度的 MA,不仅可使体系的液态温度范围扩大,并且能够提高电解液在低温下的电导率.但由于 MA 的介电常数较小($D = 6.67$),电解液中 MA 含量过多的话,离子间的缔合作用将增强,从而抵消了因粘度降低对体系电导率的贡献,导致电导率反而下降.换言之,EC,MA 两者的配比存在一个最佳值.

表 1 锂离子电解液电导率(20 ~ - 50 ,mS/cm)

Tab. 1 Conductivities of lithium ion battery electrolyte solutions (20 ~ - 50 ,mS/cm)

Electrolyte (LiPF ₆)	EC:MA (V/V) = 2:1	EC:MA (V/V) = 1:2	EC:MA (V/V) = 1:1	EC:MA (V/V) = 1:1	EC:MA (V/V) = 1:1
$T(^{\circ})$	1 mol L ⁻¹	1 mol L ⁻¹	1 mol L ⁻¹	1.25 mol L ⁻¹	0.75 mol L ⁻¹
20	7.45	6.25	7.82	9.02	6.85
15	6.82	6.00	7.32	8.27	6.45
10	6.27	5.61	6.93	7.59	6.09
5	5.69	5.26	6.40	6.96	5.61
0	4.97	4.78	5.83	6.45	5.09
- 5	4.21	4.10	4.95	5.60	4.34
- 10	3.25	3.55	4.28	4.73	3.56
- 15	2.35	2.95	3.82	3.77	3.05
- 20	1.69	2.47	3.36	2.90	2.57
- 25	1.10	1.84	2.95	2.39	2.13
- 30	0.45	1.30	2.29	1.91	1.78
- 35	0.20	1.02	1.82	1.56	1.33
- 40	—	0.79	1.53	1.28	1.15
- 45	—	0.63	1.25	0.97	0.85
- 50	—	0.52	0.93	0.58	0.60

* EC:MA 为体积比

表 1 同时示出,在 - 10 以上,当 LiPF₆盐浓度为 1.25 mol L⁻¹时,其电导率均是最高的,这是因为在此浓度下导电离子的数目较大.但随着温度的降低,其电导率减小也最快,原因是对于高浓度盐的电解液而言,低温下降温使体系的粘度增加较快,而且离子之间相互作用也较

大.由此可见,电解质浓度也存在最佳值.因此本文即以性能特别是低温导电性能最好的 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC-MA}(V/V=1/1)$ 作为试验电解液.

2.2 循环伏安测试

图 1 和图 2 分别示出上述试验电解液和商用电解液在铂电极上的循环伏安图,比较两图可以看出前者比后者的电位窗口窄,这和羧酸酯不如碳酸酯稳定的规律一致,但二者峰位置相差约 1 V ,而 MA(氧化电位 6.4 V)和 DEC(氧化电位 6.7 V)的氧化电位仅相差 0.3 V ,这是因为当电解液中含有 MA 时可生成致密钝化膜,其峰位由钝化膜(沉淀)的电位确定,故峰能提前出现,而且其峰电流除氧化还原电流外还有生成钝化膜的电流,所以图 1 的峰电流比图 2 高.如果认为在氧化还原方面 MA 和 DEC 相当,那么图 1 中的峰电流大约有一半是形成钝化膜的电流.

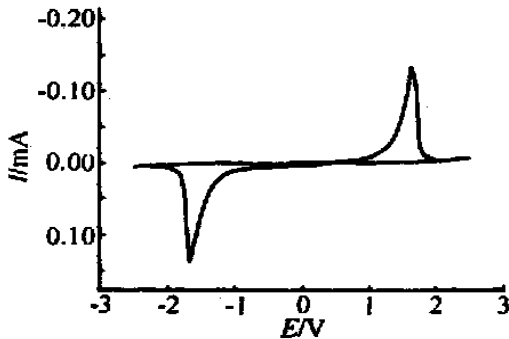


图 1 在 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC-MA}(V/V=1/1)$ 中铂电极的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the platinum electrode in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC-MA}(V/V=1/1)$

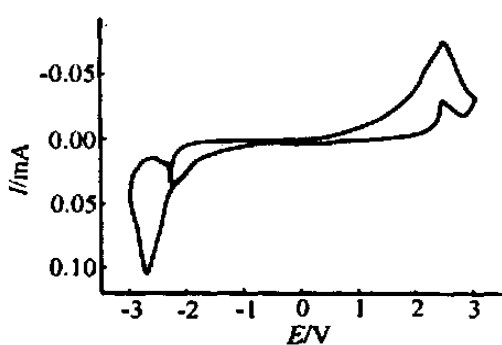


图 2 在 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC-DEC}(V/V=1/1)$ 中铂电极的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the platinum electrode in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC-DEC}(V/V=1/1)$

图 1 中,氧化峰和还原峰都很陡峭,也很对称,说明电解液含 MA 时形成钝化膜的速度快;峰前和峰后的基线很平,几乎接近零线,说明生成致密钝化膜,钝化膜绝缘性好;回扫的基线也很平,说明钝化膜很稳定,未溶解.

2.3 电池充放电测试

组装电池的正极为 LiCoO_2 ,负极为锂片,试验电解液和商用电解液分别在 20°C 和其他条件下进行充放电,实验结果见表 2.从表 2 即可看出,含 MA 的试验电解液的放电比容量比含 DEC 的商用电解液的高,这是因为试验电解液电导率高,电极极化程度小;尽管含 MA 的试验电解液前 3 次的循环效率都比商用含 DEC 的电解液的小,即不可逆比容量较大,但此后,前者的循环效率就比后者的大,即不可逆比容量较小,效率提高.这是因为含有 DEC 的商用电解液不生成稳定的钝化膜,存在溶剂分子共嵌入,并产生溶剂分子分解电流,所以在各次循环中效率大体未变(见表 2).而在含有 MA 的试验电解液中,因其能生成稳定的钝化膜,抑制了溶剂共嵌入,从而溶剂分子分解的电流减少(见表 2),含 MA 的试验电解液平均每次衰减率大约

0.2%, 而含 DEC 的商用电解液的为 1%, 这与图 1, 图 2 的分析一致.

表 2 使用两种不同电解液时 LiCoO₂-Li 组装电池的充放电比容量和循环效率 (mAh·g⁻¹)

Tab. 2 Comparison of charge-discharge specific capacity and cycling performance of the LiCoO₂-Li battery with two different electrolyte solutions

Cyclic number	1 mol L ⁻¹ LiPF ₆ -EC-MA (V/V = 1/1)			1 mol L ⁻¹ LiPF ₆ -EC-DEC (V/V = 1/1)		
	Charge capacity / mAh·g ⁻¹	Discharge capacity / mAh·g ⁻¹	Cycling performance / %	Charge capacity / mAh·g ⁻¹	Discharge capacity / mAh·g ⁻¹	Cycling performance / %
1	185.8	158.9	85.5	176.2	154.5	87.7
2	181.8	156.3	86.0	172.1	152.1	88.4
3	179.4	155.7	86.8	169.7	150.1	88.5
4	175.7	161.0	91.6	167.5	148.8	88.9
5	172.9	159.9	92.5	166.0	147.2	88.7
6	171.4	158.7	92.6	164.0	145.5	88.7
7	170.1	157.7	92.7	161.5	143.4	88.8
8	176.7	154.0	93.0	159.7	142.3	89.1
9	168.2	154.6	93.2	157.5	140.4	89.1
10	166.3	155.6	93.1	155.9	139.3	89.4

3 结 论

在由锂电极和钴酸锂电极组成的试验电池中, 以 EC + MA (体积比 1:1) 且 LiPF₆ 浓度为 1 mol L⁻¹ 作电解液, 在低温下具有很高的电导率. 该试验电池与采用目前商用电解液的同类电池于常温下进行比较, 其比容量, 充放电效率及衰减率等方面均已显出优势, 表明此种电解液是很有前途的锂离子电池低温电解液.

Conductance Properties for Electrolyte of Lithium Ion Battery at Low Temperature

HAN Jing-li^{1*}, YU Yan-mei¹, CHEN Jian¹, WANG Chun-tong²

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China,

2. Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: The system of LiPF₆-ethylene carbonate (EC) -methyl acetate (MA) was studied. The conductivities of this system were measured under various composition and various salt con-

centrations at temperature range of 20 ~ - 50 . The optimum composition of this system was selected. The tests of cyclic voltammography and charge-discharge were carried out. This system was compared with commercial electrolyte solution.

Key words : Conductivity at low temperature , Electrolyte , Lithium ion battery

References :

- [1] Ein-Eli Y, Mcdevitt S. Methyl propyl carbonate: a promising single solvent for Li-ion battery electrolytes [J]. *J. Electrochem. Soc.* ,1997 ,7(144) :L180.
- [2] Ein-Eli Y, Thomas R S, Chadha R ,et al. Li-ion battery electrolyte formulated for low-temperature applications[J]. *J. Electrochem. Soc.* ,1997 ,3 (144) :823.
- [3] Smart M C, Ratnakumar B V, Suranpudi S. Use of organic esters as cosolvents in electrolytes for lithium-ion batteries with improved low temperature performance[J]. *J. Electrochem. Soc.* ,2002 ,4(149) :A361.
- [4] Jin Wei-hua ,Wu Guo-liang ,Liu Ren-min , et al. 第 23 届全国化学与物理学术会议论文集[C]. Hangzhou : 1988 ,340 ~ 341.