

LiFePO₄ 电池电解液体系研究进展高 军¹⁻³, 张 焱³, 施利勇¹, 史鹏飞², 庄大高¹, 张 栋¹

(1 天能电池集团有限公司, 长兴 313100; 2 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001;

3 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要 综述了近年来 LiFePO₄ 电池电解液体系在电解质盐与有机溶剂体系、有机电解液添加剂、聚合物电解质、离子液体等 4 个方面的研究进展, 讨论了 LiFePO₄ 电池电解液的研究方向和应用前景, 认为 LiFePO₄ 电池电解液的研究还有较大的发展空间, 综合各类电解液体系的优势而组成新型电解液是未来发展的重要方向之一。

关键词 锂离子电池 LiFePO₄ 电池 电解液

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Recent Development of Electrolytes for LiFePO₄ BatteriesGAO Jun¹⁻³, ZHANG Yan³, SHI Liyong¹, SHI Pengfei², ZHUANG Dagao¹, ZHANG Dong¹

(1 Tianneng Power International Limited, Changxing 313100; 2 School of Chemical Engineering and Technology,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001; 3 College of Chemistry and Chemical Engineering,

Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract In this paper, the research progress of LiFePO₄ battery electrolytes in recent years was summarized in the following four aspects, including: electrolyte salts and organic solvents; additives of organic electrolytes; polymer electrolytes; ionic liquid electrolytes. The research direction and application prospect of LiFePO₄ battery electrolytes were discussed. It shows the research of LiFePO₄ battery electrolytes still has more development space, and the new type electrolyte which is composed of all kinds of advantages of electrolyte is one of the most important direction in the future development.

Key words lithium-ion battery, LiFePO₄ battery, electrolyte

除了在传统电子产品中的广泛应用, 锂离子电池正向动力电池领域迅猛发展。特别是以节能环保为目标的电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)越来越多地采用动力型锂离子电池。这其中尤以 LiFePO₄ 电池为代表的锂离子电池, 因兼具高性能和高安全性特点, 已经成为各国研制的焦点和热点。锂离子电池基本上包括以下组成: 正负极材料、电解液、隔膜、集流体、绝缘材料、密封材料、电池外壳以及一些用于安全保护的附属部件。其中, 电极材料和电解液是决定锂离子电池性能的关键因素。电解液在电池正负极之间起着传输电荷的作用, 它自身的性质及其与正负极的相容性直接影响着电池的性能。本文针对 LiFePO₄ 电池不同的电解液体系, 介绍了近年来所取得的重要研究进展。

1 电解质盐与有机溶剂体系

有机溶剂加入电解质盐组成的电解液是目前锂离子电池应用最多的电解液体系。锂离子电池电解液现常用的锂盐有 LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄ 等。在商业化电解液中最成功的导电锂盐仍然是 LiPF₆。含有 LiPF₆ 的有机电解液显示出良好的电导率、稳定的电化学性能。锂离子电池电解液中使用的有机溶剂主要有碳酸酯类、醚类和羧酸酯类, 主要包括

PC、EC、DMC、EMC、DEC、THF、DOL 等。近年来, 在成功商业化电解液的基础上, 人们不断改进其使用性能, 促进了在 LiFePO₄ 电池上的应用。

1.1 新型电解质锂盐的研究

LiFePO₄ 电池体系的高温热稳定性主要取决于电解液而非 LiFePO₄ 材料^[1], 双草酸硼酸锂(LiBOB)因其特殊的结构和组成, 使 LiBOB 基的电解液显示出优异的热稳定性, 一直受到人们的关注。Kang Xu 等^[2]研究了在 5Ah LiFePO₄ 电池中采用以 LiBOB 为电解质盐、基于内酯类物质为溶剂的电解液, 具体溶剂体系为 EC/γBL(γ-丁内酯)/DMC 或者 EC/δVL(δ-戊内酯)/γBL/DMC, 获得了比较理想的循环稳定性, 认为 LiBOB 电解质适合于高温和中低功率要求的电池中应用。与 LiPF₆ 相比, 纯化的 LiBOB 使电池在高温下循环性能稳定, 并能够在滥用穿刺及过充下的安全性。然而, 由 BOB 形成的更多的保护界面也会导致电池在更低的功率密度和在零下温度时具有更差的性能。Wei-hua Qiu 等^[3]研究认为采用 γ-BL 作为溶剂, 其优势在于能够增加 LiBOB 的溶解度和溶液电导率。M. R. Palacin 等^[4]则将 LiBOB/EC 电解液体系用于更高温度(100°C)纳米级 LiFePO₄ 电池, 得到了较好的循环性能。Hong Li 等^[5]初步研究了乙

酰胺 (acetamide) 与 LiBOB 组成的固体电解质 (熔点约为 42℃)。LiBOB/乙酰胺 (1:8) 电解液的离子电导率为 $5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ (25℃)、 $4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (60℃)。然而目前这种电解质只能在 Li/LiFePO₄ 电池高温 (大于等于 60℃) 条件下使用, 并且常温不能进行充电。

二氟草酸硼酸锂 (LiODFB) 分子式为 LiBC₂O₄F₂。就物理化学性能而言, 其阴离子结构上结合了四氟硼酸锂 (LiBF₄) 和双草酸硼酸锂 (LiBOB) 两者的优势, 因而在更宽温度范围内具有良好的化学和电化学稳定性。Yanqing Lai^[6] 与黄可龙^[7] 等研究了采用 LiODFB 作为锂盐加入到 PC+EC+EMC (或 DMC) 混合溶剂中。研究结果表明, 这种电解质具有较高的电导率与库仑效率, 以及良好的动力学特性和低界面阻抗。LiFePO₄/人造石墨 (AG) 电池表现出良好的高温 (60℃) 容量特性与循环稳定性。这是因为, 一方面 LiODFB 基电解质能抑制 LiFePO₄ 材料在高温条件下 Fe(II) 的溶解, 防止溶解的 Fe(II) 在石墨上还原, 有效地降低电池阻抗; 另一方面, 在 LiODFB 基电解质中形成的石墨负极表面固体电解质相界面膜 (SEI) 具有更好的热稳定性, 能显著提高 LiFePO₄/石墨电池的高温循环性能。邓凌峰等^[8] 研究证明在高温下电池的界面电荷传输反应阻抗比室温下有所下降。相比单一的 LiODFB 锂盐, 加入含有四氟硼酸四乙基铵 (TEABF₄)^[9] 或者 LiPF₆^[10] 混合锂盐的电解质则具有更高的电导率。

Xuejie Huang 等^[11] 对 LiFSI 作为电解质中的锂盐进行了研究, 认为 LiFSI 比 LiPF₆ 具有更好的稳定性, 并且离子迁移数高, 电导率高 (-50℃, 1mol/L LiFSI/DMC+EMC 为 0.9mS/cm)。使用 1 mol/L LiFSI/EC+DMC+EMC 电解质, 0.1C 室温下 LiFePO₄ 材料的首次放电比容量达到了 165mAh/g, 并且循环性能较好。

Rika Hagiwara 等^[12] 研究采用 MTFESI (M=Li, K, Cs, 其中 $\chi_{\text{LiFSI}} = 0.20$, $\chi_{\text{KTFESI}} = 0.10$, $\chi_{\text{CsTFESI}} = 0.70$) 混合物作为电解质盐, 用于较高温 (100~180℃) 使用的 LiFePO₄ 电池。150℃ 下电解质黏度和离子电导率分别为 87.2 cP 和 14.2mS/cm, 0.1C 恒电流循环性能 50 次后容量为首次的 95%, 库仑效率近 100%。

1.2 有机溶剂的研究

选择合适的电解质溶剂体系, 是一种行之有效的改善 LiFePO₄ 电池低温性能的办法。Zi-Feng Ma 等^[13] 采用 1.0mol/L LiPF₆/EC+DMC+DEC+EMC 为电解质, 对 LiFePO₄/C 作正极材料的电池低温性能进行了研究。使用该电解质体系的电池 1C 倍率下低温比容量为 114mAh/g (0℃)、90mAh/g (-20℃)、69mAh/g (-40℃)。研究结果表明, 低温状态下电荷传输速度减缓与锂离子传输能力的降低是导致电池性能下降的主要原因。

吴伯荣等^[14] 研究使用氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 作为溶剂, 在电解质 (FEC+EMC+EC+PC) 体系中提高 LiFePO₄ 电池的低温性能, 及其与 LiFePO₄ 正极或中间相碳微球 (MCMC) 负极的匹配。该电解质具有较高的低温电导率, FEC 可在 1.6V 与负极反应成膜, 有效地提高负极稳定性。20℃ 下测

试 LiFePO₄/Li 电池, 1C 放电比容量为 130mAh/g, 10C 放电容量为 1C 容量的 67%, -10℃、1C 放电容量约为 20℃、1C 放电容量的 67%。

目前 LiFePO₄ 电池常用电解液在常温均具有可燃性, 这给电池在使用上带来了不安全因素。Lei Wu 等^[15] 通过合成非可燃性 DMEMP (Dimethyl (2-methoxyethoxy) methylphosphonate) 电解质溶剂提高电池的安全性。DMEMP 具有适中的黏度、高介电常数以及良好的热稳定性等特点。在 20℃ 条件下 1mol/L LiTFSI 的电解质具有较高的电导率 (2.0mS/cm), 电化学窗口达到 0~5.5V (vs. Li⁺/Li) 范围。Li/LiFePO₄ 电池 0.1C 放电比容量为 148.1mAh/g, 10 次循环的库仑效率近 100%。

Shigeto Okada 等^[16] 采用癸二腈 (Sebaconitrile) 基电解质, 实现 LiFePO₄ 电池在高电压下工作。1mol/L LiBF₄/EC+DMC+sebaconitrile 电解质体系装配的电池电压在高于 6V (vs. Li/Li⁺) 仍然展现出良好的电化学稳定性。

2 有机电解质添加剂

在电解质盐与有机溶剂组成的电解质体系中, 适当加入某种添加剂可以方便有效地改善电池的性能。电解质添加剂主要通过提高 SEI 膜的稳定性, 或者提高电解液的电导率, 以及控制电解质中的酸和水含量等, 实现改善电池的循环性与安全性及提高高温放电容量。

2.1 提高循环稳定性

某些电解质添加剂能够在碳负极上优先还原形成性能优良的 SEI 膜, 从而改善电池的循环性能。碳酸亚乙烯酯 (VC) 用作成膜添加剂具有很多优异的性能^[17]。它的还原电位高于 EC、PC、DEC、DMC 等有机溶剂, 因此在碳负极上可优先被还原, 能够改善电池长期循环过程中的稳定性。

杨勇等^[18] 研究了具有不饱和双键和亚硫酸酯双官能团的乙烯基亚硫酸酯 (VES)——作为电解质成膜添加剂对中间相碳微球负极和 LiFePO₄ 正极电化学性能的影响。研究表明, 在 1mol/L LiClO₄/PC 电解质体系中, 少量的 VES (5%) 能够在电化学过程中先于 PC 在中间相碳微球表面还原, 形成稳定的 SEI 膜, 明显抑制 PC 和溶剂化锂离子共嵌入石墨层间, 改善电池的循环性能。

Zhi-an Zhang 等^[19] 研究了 TEABF₄ 作为 1.0mol/L LiPF₆/EC+DMC+EMC 电解液的功能添加剂, 用于 LiFePO₄/AG 锂离子电池。虽然添加 TEABF₄ 的电解质的离子电导率比不含 TEABF₄ 的电解质低, 但是增加 TEABF₄, 石墨/电解液的界面阻抗降低。通过增加至一定浓度的 TEABF₄ 到电解质中, 可以显著提高 LiFePO₄/AG 电池的比容量和循环稳定性。

3M 公司研发出一种专门用于 LiFePO₄ 电池的电解质添加剂^[20], 称之为“氧化还原飞梭”, 化学名称为 2,5-二叔丁基 1,4-二甲氧基苯 (2,5-ditertbutyl 1,4-dimethoxybenzene, DDB), 认为 DDB 可以通过化学的方式解决 LiFePO₄ 电池组的平衡问题。

2.2 改善高温性能

Chia-Chin Chang 等^[21]研究了三(五氟苯基)硼烷(Tris(pentafluorophenyl) borane, TFPFB)作为 LiFePO₄ 电池用于防止电池高温容量衰退的电解液添加剂。由于 TFPFB 可以降低 SEI 膜中 LiF 的含量,显著改善传荷阻抗,提高了锂离子传输性能,因此可以改善 LiFePO₄ 电池的高温循环性能。

骆宏钧等^[22]研究了将室温离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIPF₆)作为商用电解液的添加剂。研究表明,电解液中添加 5% 的 BMIPF₆ 能够显著提升 LiFePO₄ 电池 55℃ 高温循环性能,并且对 LiFePO₄ 材料的充放电过程与常温循环性能无明显不良影响。

2.3 防止过充保护添加剂

X. P. Ai 等^[23]研究了使用一种可聚合单体二苯胺(DPAn)作为 3.6V 锂离子电池过充保护安全性电解液添加剂,认为该 DPAn 单体可电聚合为导电聚合物形式桥接在电池的正极与负极间,并产生一个内部电流旁路,防止电池过充时电压失控。实际的 LiFePO₄/C 电池充放电测试显示,即使在倍率 3C 电流过充时,DPAn 添加剂仍可控制电池电压在低于 3.7V 的安全值下。同时,在正常的充放电状态下,这个单体分子对电池充放电性能无明显影响。

Ge-ping Yin 等^[24]研究证实将亚磷酸三苯酯(TPPi)作为电解液添加剂,可以降低电解液的可燃性。这种添加剂也具有防止 LiFePO₄ 电池过充的作用。

3 聚合物电解质

以固体(或凝胶态)聚合物电解质来代替传统锂离子电池中的液体电解液,被称之为“聚合物锂离子电池”,具有可薄形化、可任意面积化与可任意形状化的特点,以及不会产生漏液与燃烧爆炸等安全上的问题。但目前的聚合物电解质技术上还存在室温电导率较低、力学强度较差等不足。虽然聚合物电解质已经不是传统意义上的电解液,但它在锂离子电池中发挥的仍然是电解液的传输电荷的作用。本文针对近年来聚合物电解质在 LiFePO₄ 电池方面的研究应用进行概括总结。需要说明的是,在聚合物锂离子电池的应用研究中,有较多的研究仍然要在固体聚合物电解质中加入常规的电解液,这种聚合物更重要的是起到隔膜的作用。因此,本文对此类聚合物电解质不作描述。

3.1 全固态聚合物电解质

将电解质盐溶解在某些聚合物中可得到固体聚合物电解质。这种电解质在常温下的离子电导率低,适于高温电池使用。影响固态锂聚合物电池容量衰退的原因主要有两个连续因素^[25]。其中的一个因素是由于 LiFePO₄-FePO₄ 两个相转化导致循环体积的变化,使正极板或正极复合材料装配度下降,这种下降导致电极与电解质界面电接触不均匀,从而增加了局部的电化学极化。另一个因素由局部的极化引发,即锂盐分解,导致持续的容量衰退以及极化增加。这种情况一般足以导致全固态 LiFePO₄ 电池内部大范围的容量衰退,因为衰退的引发归因于固态与固态接触的非流动性,

正极颗粒不能粉碎,固体电解质就不能浸入孔洞。

目前研究较多的 LiFePO₄ 电池聚合物电解质是聚氧化乙烯(PEO)体系。由于 PEO 在常温下易结晶,导致体系的玻璃化转变温度升高,使锂离子的移动和扩散受到限制。M. Mastragostino 等^[26]研究用 PEO 基固体聚合物电解质制作 EV 用电池,即电池体系为 Li/PEO₂₀-LiCF₃SO₃ + 10% ZrO₂/LiFePO₄/C。其比功率和比能量等指标达到了 US-ABC-DOE 标准的要求。Wen-sheng Yang 等^[27]研究了通过热压方式制备的 PEO₁₆-LiClO₄-ZnAl₂O₄ 纳米复合材料聚合物电解质薄膜,其具有更高的界面稳定性、更低的结晶和融化温度值。所制作的全固态锂聚合物电池比容量为 89mAh/g (65℃, 1C),倍率性能和循环稳定性较好。Jusef Hassoun 等^[28]研究了一种添加微细的、纳米多孔 Zr-O-SO₄ (Zirconium-oxide-sulfate)的 PEO 基固态锂聚合物电解质。该添加物使无溶剂的电解质在离子导电性、锂离子迁移数和热行为方面有独一无二的特性。以固态聚合物薄膜为电解质制备的 LiFePO₄ 电池测试结果显示,中低温性能有所提高。

K. Hanai 等^[29]认为在 30~60℃ 温度范围内, LiFePO₄ 与聚合物电解质 PEO-LiTFSI 之间的界面存在 4 种类型的电阻,即在高频范围 PEO 电解质的电阻、中频范围的复合电极中锂离子移动至活性点的传荷阻抗、低频范围的传荷阻抗、受厚度和电极组成影响的活化能电阻。Fu-Ming Wang 等^[30]通过对固态聚合物电解质中环氧乙烷侧链对离子传输影响的研究,认为离子迁移数与扩散系数随着 EO 侧链长度的增加而增加。

除 PEO 外,在使用其它聚合物体系制作全固态的 LiFePO₄ 电池的研究也取得了一定进展。M. Nakayama 等^[31]研究了 BPEG(Poly(ethylene glycol) borate ester) 或 Al-PEG (PEG-aluminate ester) 作为增塑剂添加到固态聚合物电解质中,可以改善离子电导率与电池的循环稳定性。C. Gerbaldi^[32]研究了采用快速紫外固化处理方法制备一种掺杂硅氧烷/异丁烯酸盐(Siloxane/methacrylate)共聚物的锂盐膜。这种聚合物电解质离子电导率大于 10⁻⁴ S/cm(60℃)。由 LiFePO₄ 正极与石墨负极和固体聚合物电解质组装的实验室型锂离子电池,测试 80℃ 时电池性能显示充放电效率及循环性能良好,但倍率性能有待提高。A. J. Bhattacharyya 等^[33]研究了一种基本组成为 (100-x)% [LiTFSI-SN] : x% PAN (聚丙烯腈)软性固态聚合物电解质。该电解质离子电导率 25℃ 可达 1.3 × 10⁻³ Ω⁻¹ · cm⁻¹。在 Li/LiFePO₄ 电池测试实验中, 7mA/g 放电比容量达到 153mAh/g。Daniel Brandell 等^[34]研究了含有 LiTFSI 盐的聚醚胺与交联低聚二丙烯酸环氧丙烷(Oligomeric poly(propylene oxide) diacrylate)以 2 : 1 混合的聚合物薄膜电解质,可用于制作全固态 3D-微电池。其中聚醚胺起到表面活性剂的作用,因而能够使电解质更好地浸润在多孔的 LiFePO₄ 材料表面。电解质浇铸在 LiFePO₄ 正极表面,厚度为 2μm。室温与 60℃ 比容量分别为 ~8mAh/g、~120mAh/g,电导率分别为 3.45 × 10⁻⁶ S/cm、5.80 × 10⁻⁵ S/cm。

3.2 凝胶型聚合物电解质

凝胶型聚合物电解质锂离子电池是在聚合物电解质中加入增塑剂等添加剂,聚合物母体主要起支撑作用。与全固态聚合物电解质相比,凝胶型聚合物电解质离子电导率较高,因而电池常温容量有所提高。

在以 PEO 为主体的胶体聚合物 LiFePO_4 电池的应用研究领域, Yong Yang 等^[35]研究了在聚合物中添加离子液体 $\text{EMI}^+-\text{TFSI}^-$ (EMI^+ , 1-ethyl-3-methyl-imidazolium) 或者 $\text{PP}_{13}^+-\text{TFSI}^-$ (PP_{13}^+ , N-methyl-N-propylpiperidinium)。结果表明,添加的离子液体可以导致 PEO 相结构的变化,使之产生更多的无定形相结构,并且能够削弱 Li^+ 与 TFSI^- 的结合力,使该电解液具有较高的离子电导率。 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池测试结果显示,其具有良好的比容量(50°C , 0.1C, 123mAh/g)与循环稳定性。Hiroki NARA 等^[36]研究了由 PEO 基与聚苯乙烯基 (polystyrene, PS) 以共价形式结合的二嵌段共聚物,作为凝胶电解液的增塑剂 ($\text{LiBF}_4/\text{EC}+\text{PC}$)。这种电解液由于 PEO 与 PS 共价结合使电解液与锂金属之间的界面具有化学稳定性,可抑制锂枝晶的形成。

除 PEO 外,基于 PVdF-HFP(偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物)凝胶型聚合物电解质体系的研究也较多, Masayuki MORITA 等^[37]研究了使用磷酸二苯酯 (Diphenyl phosphite, DPP) 作为凝胶聚合物电解质的阻燃添加剂。结果表明, 1mol/L $\text{LiBF}_4/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DPP}(55:25:20)+\text{PVdF-HFP}$ 胶体电解质具有较高的离子电导率(0.9mS/cm, 30°C), 较宽的电化学窗口, 以及较好的热稳定性。

4 离子液体

通常情况下,离子液体是指在室温或接近室温下呈现液态的、完全由阴阳离子所组成的盐,也称为低温熔融盐。离子液体由于具有热稳定性好、不挥发、不燃烧、离子电导率较高、电化学窗口宽等优点,作为锂离子电池电解液的应用在近年来成为研究热点。离子液体在 LiFePO_4 电池电解液的具体应用研究方面也取得了一些进展。本文依据其应用方式进行介绍。

4.1 离子液体+锂盐

相对于有机电解液,离子液体电解液黏度较大、电导率偏低,所以影响了它的低温与常温性能。G. D. Smith 等^[38]在研究 1mol/kg LiFSI 的 $\text{EMI}^+-\text{FSI}^-$ 离子液体电解液时,发现大量离子液体电解液中的 Li^+ 通过 LiFePO_4 表面的界面阻力较小,但 EMI^+ 提供正电荷给 LiFePO_4 /电解液界面的作用能够导致该表面的 Li^+ 浓度显著降低,同时 Li^+ 嵌入 LiFePO_4 的阻力也相应增加,特别是在较低温度的状态下。A. S. Best 等^[39]研究发现离子液体 $\text{C}_4\text{mmor}^+-\text{FSI}^-$ (C_4mmor^+ , N-methyl-N-butylmorpholinium) 在 85°C 下 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池可获得 130mAh/g 比容量。A. F. Hollenkamp 等^[40]研究了 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池中使用 $\text{Py}_{24}^+-\text{TFSI}^-$ (Py_{24}^+ , N-butyl-N-methyl-pyrrolidinium) 或 $\text{C}_3\text{mpyr}^+-\text{FSI}^-$ (C_3mpyr^+ , N-propyl-N-methyl-pyrrolidinium) 离子液体的 0.5mol/kg 的 LiTFSI 电解液。扣式电池 0.1C 和 4C 放电倍率,在 50°C 下,

比容量分别达到 153mAh/g 和 110mAh/g。循环性能保持超过 400 次。P. Reale 等^[41]研究了 $\text{Py}_{24}^+-\text{TFSI}^-$ 离子液体的 0.2mol/L LiTFSI 电解液,在 0.1C、 40°C 条件下, LiFePO_4 材料的放电比容量约 140mAh/g。G. H. Lane 等^[42]研究应用 $\text{PP}_{13}^+-\text{TFSI}^-$ 和 $\text{SMK}^+-\text{TFSI}^-$ (SMK , 2-oxo-3,9-dioxo-6-azonia-spiro[5.5]undecane) 以最优比例组成的二元离子液体电解液,结果表明 $\text{SMK}^+-\text{TFSI}^-$ 通过抑制锂枝晶协助预防短路,延长了电池的循环寿命。采用 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池,容量超过 120mAh/g(50°C)。利用脉冲充电技术,能够在电流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 对电池充电。

Thomas R  ther 等^[43]首次研究了硼阳离子基室温离子液体作为 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池电解液。该离子液体在 $238\sim 335^\circ\text{C}$ 之间仍然是稳定的,并显示足够的导电率和电化学窗口(4.3~5.8V)。用 $(\text{N}_{111})(\text{N}_{112})\text{BH}_2-\text{TFSI}^- + \text{LiTFSI}$ 为电解液 (N_{111} = trimethylamine, N_{112} = dimethylethylamine) 制作的电池在 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 具有优异的放电容量和循环稳定性 (大于 300 次循环)。安茂忠等^[44]合成的 $\text{EMI}^+-\text{TFSI}^-$ 离子液体,室温电导率为 5.4S/cm。采用 LiFePO_4 正极,以 1.0mol/L LiTFSI 为电解液组装的半电池具有较高的比容量 (大于 120mAh/g)。Minato EGASHIRA 等^[45]研究了阳离子为 1,3-取代咪唑 (1,3-substituted imidazolium) 的两种离子液体混合电解液与 LiFePO_4 电极的兼容性。实验电解液体系为 $\text{EMI}^+-\text{TFSI}^- + \text{CmMI}^+-\text{TFSI}^- + \text{LiTFSI}(\text{CmMI}^+, 1-cyanomethyl-3-methyl\text{imidazolium})$, 能够获得 LiFePO_4 的比容量接近 120mAh/g。B. Scrosati 等^[46]在研究纳米结构的 Sn-C 合金为负极的 LiFePO_4 电池中,使用离子液体 $\text{Py}_{24}^+-\text{TFSI}^- + \text{LiTFSI}$ 作为电解液,得到了室温条件下较高的比容量 (大于 130mAh/g, 0.1C)。J. K. Kim 等^[47]研究合成了基于 $\text{PMIM}^+-\text{TFSI}^-$ (PMIM^+ , 3-methyl-1-propylimidazolium) 离子液体的锂电池电解液,室温下显示较高的离子电导率 ($\sim 12 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$)。在基于 $\text{PMIM}^+-\text{TFSI}^-$ 的电解液中,锂与 TFSI^- 配位度略低,因此 Li^+ 电荷传输性比基于 $\text{Py}_{14}^+-\text{TFSI}^-$ 的电解液高。该凝胶电解质在 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池中循环超过 15 天,展示出良好的界面稳定性和高稳定放电容量,50 次循环后,保持大于 96% 的容量 ($\sim 146\text{mAh}/\text{g}$, 25°C , 0.1C)。

4.2 离子液体+锂盐+有机添加剂

前文提及 VC 作为锂离子电池的成膜添加剂,可以改善正负极的兼容性,并能够提高电池的循环稳定性,已经有较多的实际应用。在以离子液体为 LiFePO_4 电池电解液的研究中,李在均等^[48,49]在 $\text{alkyl-DMim}^+-\text{TFSI}^-$ (alkyl-DMim , 1-alkyl-2,3-dimethylimidazolium) 离子液体电解液中,加入 VC 作为添加剂后,改善了 $\text{alkyl-DMim}^+-\text{TFSI}^-$ 电解液电池中锂负极和 LiFePO_4 正极的兼容性。离子液体电解液在 Li 负极形成稳定的 SEI 膜,从而提高了 Li 负极的稳定性,保护了 Li 片不受腐蚀。A. Lewandowski 等^[50]则在 $\text{Li}^+-\text{PP}_{13}^+-\text{TFSI}^-$ 和 $\text{Li}^+-\text{Py}_{13}^+-\text{TFSI}^-$ (Py_{13}^+ , N-methyl-N-propylpyrrolidinium) 两种室温离子液体中,加入 10% (质量分数) 的 VC 作为添加剂,使负极表面形成保护膜。正极 LiFePO_4 容量可

以达到 135mAh/g。同时,这两种电解液的闪点在 300℃ 以上,近乎是不可燃的电解液。J. P. Wei 等^[51] 在室温离子液体 PP₁₄⁺-TFSI⁻ (PP₁₄⁺, N-methyl-N-butylpiperidinium) 中,使用 VC 添加剂改善 PP₁₄⁺-TFSI⁻ 基电解液与锂负极的兼容性以及电池的循环稳定性,并促进 SEI 膜的形成以保护锂负极避免腐蚀。研究证明 VC 还具有增强锂离子扩散和降低界面阻抗的作用。

4.3 离子液体+锂盐+聚合物

E. J. Cairns 等^[52] 将聚合物 PEGDME (Poly(ethylene glycol) dimethyl ether) 和 TEGDME (Tetra(ethylene glycol) dimethyl ether) 添加到 PYR₁₄⁺-TFSI⁻ + LiTFSI 离子液体电解液中,所组成的三元电解液具有较高的离子电导率、低黏度、较宽的液程范围。Li/LiFePO₄ 电池首次放电容量为 127mAh/g(室温, 0.2C)、108mAh/g(-1℃, 0.1C); 室温循环 50 次容量下降 0.09%~0.15%。

C. Gerbaldi 等^[53] 研究制备了 BEMA + EMI⁺-FSI⁻ + LiTFSI(BEMA, Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate) 混合体系的室温离子液体聚合物膜,其中 BEMA 为基于二甲基丙烯酸酯的低聚物。该膜具有较好的力学完整性、稳定性和柔软性。室温时离子电导率值为 3.1×10^{-5} S/cm。此电解质膜制作的 Li/LiFePO₄ 电池,测试表现出良好的可逆性和循环性。

D. W. Kim 等^[54] 制备了基于聚合物 PVdF-HFP、离子液体使用 EMI⁺-TFSI⁻ 的混合凝胶聚合物离子液体电解液,该电解液表现出良好的电化学稳定性和对于金属锂稳定的界面性能。所组装的 Li/LiFePO₄ 聚合物电池首次放电容量为 136mAh/g。安茂忠等^[55] 用 EMI⁺-PF₆⁻ + PVdF-HFP + LiPF₆ 制成离子液体/凝胶聚合物电解质,其室温电导率为 1.65×10^{-3} S/cm,电化学稳定窗口达到 5.0V。在充放电循环过程中,电极表面形成的钝化膜改善了锂离子脱/嵌可逆性和电极/电解质的界面性质。

A. Guerfi 等^[56] 研究了在 EMI⁺-FSI⁻ 或 Py₁₃⁺-FSI⁻ 离子液体中少量添加一种三元聚环氧烷烃为主链、链端含丙烯酸酯的聚合物,促进了电极表面形成稳定的 SEI,改善了界面阻抗,使电池循环稳定性较好。

R. Marcella 等^[57] 研究报道了基于新的 PDADMA⁺-TFSI⁻ (PDADMA, poly(diallyldimethylammonium)) 聚合物锂离子液体的无溶剂三重聚合物(其中 PDADMA⁺-TFSI⁻ 是聚合物电解质主体,另外含有 PYR₁₄⁺-TFSI⁻ 离子液体和 LiTFSI 盐)电解质的电化学性质。PDADMA⁺-TFSI⁻ + PYR₁₄⁺-TFSI⁻ + LiTFSI 电解质膜具有较好的化学稳定性,热稳定性高达 300℃。在 40℃ 测试 Li/LiFePO₄ 固态电池比容量高于 140mAh/g。

4.4 离子液体+锂盐+有机溶剂

离子液体与有机溶剂混合使用,可以结合各自的优点,使电解液具有更佳的性能。K. Zaghbi 等^[58] 研究了离子液体(EMI⁺-TFSI⁻)和有机溶剂(EC+DEC)的混合电解液体系在商品 LiFePO₄ 电池中的使用。结果表明,电池的电化学性能与安全性得到改善。该混合电解液秉承了离子液体的

优点——具有非可燃性。另外,MCMB 石墨负极可以形成稳定的 SEI 层,而在单纯的离子液体中则没有形成。LiFePO₄ 电极界面阻抗稳定。混合电解液的可逆容量(C/12)为 155mAh/g,明显高于纯离子液体的容量(124mAh/g)。

5 展望

综上所述,近年来的研究进展表明,通过不断研究改进 LiFePO₄ 电池电解液,使电池的综合性能得到了很大提高,尤其是高低温性能、循环性能、安全性等方面取得了重要进展。但是我们也应该看到, LiFePO₄ 电池电解液的研究还有较大的发展空间。未来几年内,各种电解液体系将继续并行发展。不同的电解液体系将有自己的应用领域,如电解液专门用于高温电池、低温电池、微型电池、超薄电池以及特种电池等。

在传统电解液体系(电解质盐+有机溶剂)的研究中,寻找低黏度、高介电常数、与锂盐配合具有高电导率的有机溶剂方面仍然有可能获得新的物种。通过建立理论计算模型与数据库,研究合成符合要求的电解液溶剂是一条科学的解决途径。

选择适当的电解液添加剂对于提高电池的循环稳定性至关重要。但无论何种形式的添加剂,必须以促进形成稳定的 SEI 膜为前提。

聚合物电解质体系与离子液体电解液体系相比传统的有机溶剂电解液体系,在安全性与高温性能方面具有无可比拟的优越性。但聚合物电解质在实际应用方面仍然存在循环稳定性与低温性能的不足,这需要进一步研究新的聚合物体系,或者研究采用添加剂的方法来提高性能。离子液体电解液的研究是一个非常具有前途的研究方向。目前应用于 LiFePO₄ 电池电解液的离子液体在低温性能与倍率性能等方面还差强人意。如果能够合成黏度更低、电导率更高的离子液体,就可以大大改进电池的常温与低温放电性能,以及提高倍率性能。尤其是如果能够合成出阳离子为 Li⁺ 的离子液体,便可以不用在电解液中再添加电解质盐,若能够满足锂离子电池放电性能的要求,将是一件非常了不起的事情。

综合上述各类电解液体系的优势而组成新的电解液,如将有机溶剂、聚合物、离子液体、添加剂等进行有效组合,实现扬长避短、优势互补,所构成新的电解液将具有不可比拟的优越性,也是未来发展的重要研究方向之一。

参考文献

- 1 Ping Ping, Wang Qingsong, Sun Jinhua, et al. Thermal stabilities of some lithium salts and their electrolyte solutions with and without contact to a LiFePO₄ electrode[J]. J Electrochem Soc, 2010, 157 (11): A1170
- 2 Xu Kang, Bridget Deveney, Kamen Nechev, et al. Evaluating LiBOB/lactone electrolytes in large-format lithium-ion cells based on nickelate and iron phosphate[J]. J Electrochem Soc, 2008, 155(12): A959
- 3 Huang Jia-yuan, Liu Xing-jiang, Kang Xiao-li, et al. Study

- on γ -butyrolactone for LiBOB-based electrolytes [J]. *J Power Sources*, 2009, 189: 458
- 4 Mestre-Aizpurua F, Hamelet S, Masquelier C, et al. High temperature electrochemical performance of nanosized LiFePO₄ [J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 6897
- 5 Xie Bin, Li Lifei, Li Hong, et al. A preliminary study on a new LiBOB/acetamide solid phase transition electrolyte [J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180: 688
- 6 Li Jie, Xie Keyu, et al. Lithium oxalyldifluoroborate /carbonate electrolytes for LiFePO₄/artificial graphite lithium ion cells [J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 5344
- 7 付茂华, 黄可龙, 刘素琴, 等. 二氟二草酸硼酸锂对 LiFePO₄/石墨电池高温性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 2009, 25 (10): 1985
- 8 邓凌峰, 陈洪. 锂离子电池正极材料 LiFePO₄ 在 LiBC₂O₄F₂ 基电解液中的电化学性能 [J]. *材料导报*, 2009, 23(12): 40
- 9 刘萍, 李凡群, 李劫, 等. 锂离子电池和双电层电容器用 LiODFB-TEABF₄ 复合盐电解液的研究 [J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 2010, 41(6): 2079
- 10 Zhang Zhian, Chen Xujie, Li Fanqun, et al. LiPF₆ and lithium oxalyldifluoroborate blend salts electrolyte for LiFePO₄/artificial graphite lithium-ion cells [J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 7397
- 11 Li Lifei, Zhou Sisi, Han Hongbo, et al. Transport and electrochemical properties and spectral features of non-aqueous electrolytes containing LiFSI in linear carbonate solvents [J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(2): A74
- 12 Atsushi Watarai, Keigo Kubota, Masaki Yamagata, et al. A rechargeable lithium metal battery operating at intermediate temperatures using molten alkali bis(trifluoromethylsulfonyl) amide mixture as an electrolyte [J]. *J Power Sources*, 2008, 183: 724
- 13 Liao Xiaozhen, Ma Zifeng, Gong Qiang, et al. Low-temperature performance of LiFePO₄/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte [J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 691
- 14 杨春巍, 吴锋, 吴伯荣, 等. 含 FEC 电解液的锂离子电池低温性能研究 [J]. *电化学*, 2011, 17(1): 63
- 15 Wu Lei, Song Zhiping, Liu Lishan, et al. A new phosphate-based nonflammable electrolyte solvent for Li-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2009, 188: 570
- 16 Masatoshi Nagahama, Norifumi Hasegawa, Shigeto Okada. High voltage performances of Li₂NiPO₄F cathode with dinitrile-based electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157 (6): A748
- 17 El Ouatani L, Dedryvère R, Siret C, et al. Effect of vinylene carbonate additive in Li-ion batteries: Comparison of LiCoO₂/C, LiFePO₄/C, and LiCoO₂/Li₄Ti₅O₁₂ systems [J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(6): A468
- 18 姚万浩, 李劫, 张忠如, 等. 锂离子电池电解液成膜添加剂乙烯基亚硫酸乙烯酯的电化学行为 [J]. *化学学报*, 2009, 67 (22): 2531
- 19 Hao Xin, Liu Ping, Zhang Zhian, et al. Tetraethylammonium tetrafluoroborate as additive to improve the performance of LiFePO₄/artificial graphite cells [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2010, 13(8): A118
- 20 米欣, 张杰, 王晓文. 新型磷酸铁锂电池专用电解液添加剂概述 [J]. *电源技术*, 2010, 34(4): 407
- 21 Chang Chia-Chin, Chen Te-Kang. Tris(pentafluorophenyl) borane as an electrolyte additive for LiFePO₄ battery [J]. *J Power Sources*, 2009, 193: 834
- 22 骆宏钧, 张校刚. BMIPF₆ 室温离子液体对锂离子电池高温性能的影响 [J]. *电源技术*, 2009, 33(10): 873
- 23 Li S L, et al. Diphenylamine: A safety electrolyte additive for reversible overcharge protection of 3.6 V-class lithium ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2008, 184: 553
- 24 Ma Yulin, Yin Geping, Zuo Pengjian, et al. A phosphorous additive for lithium-ion batteries [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2008, 11(8): A129
- 25 Masanobu Nakayama, Shinta Wada, Shigeki Kuroki, et al. Factors affecting cyclic durability of all-solid-state lithium polymer batteries using poly(ethylene oxide)-based solid polymer electrolytes [J]. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 1995
- 26 Damen L, Hassoun J, Mastragostino M, et al. Solid-state, rechargeable Li/LiFePO₄ polymer battery for electric vehicle application [J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 6902
- 27 Wang Lishi, Li Xingwang, Yang Wensheng. Enhancement of electrochemical properties of hot-pressed poly(ethylene oxide)-based nanocomposite polymer electrolyte films for all-solid-state lithium polymer batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 1895
- 28 Gaelle Derrien, Jusef Hassoun, Simone Sacchetti, et al. Nanocomposite PEO-based polymer electrolyte using a highly porous, super acid zirconia filler [J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180: 1267
- 29 Hanai K, Kusagawa K, Ueno M, et al. Interfacial properties between LiFePO₄ and poly(ethylene oxide)-Li(CF₃SO₂)₂N polymer electrolyte [J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 2956
- 30 Wang Fu-Ming, Hu Chien-Chieh, Lo Shen-Chuan, et al. The investigation of electrochemical properties and ionic motion of functionalized copolymer electrolytes based on polysiloxane [J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180: 405
- 31 Fuminari Kaneko, Shinta Wada, Masanobu Nakayama, et al. Capacity fading mechanism in all solid-state lithium polymer secondary batteries using PEG-Borate/aluminate ester as plasticizer for polymer electrolytes [J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 918
- 32 Claudio Gerbaldi. All-solid-state lithium-based polymer cells

- for high-temperature applications[J]. *Ionics*, 2010, 16: 777
- 33 Monalisa Patel, Aninda J Bhattacharyya. Plastic-polymer composite electrolytes: Novel soft matter electrolytes for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1912
- 34 Semra Tan, Sylwia Walus, Jöns Hilborn, et al. Poly(ether amine) and cross-linked poly(propylene oxide) diacrylate thin-film polymer electrolyte for 3D-microbatteries[J]. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 1498
- 35 Zhu Changbao, Cheng Hu, Yang Yong. Electrochemical characterization of two types of PEO-based polymer electrolytes with room-temperature ionic liquids[J]. *J Electrochem Soc*, 2008, 155(8): A569
- 36 Nara Hiroki, Momma Toshiyuki, Osaka Tetsuya. Feasibility of an interpenetrated polymer network system made of diblock copolymer composed of polyethylene oxide and polystyrene as the gel electrolyte for lithium secondary batteries [J]. *Electrochemistry*, 2008, 76(4): 276
- 37 Boor Singh Lalia, Nobuko Yoshimoto, Minato Egashira, et al. Electrochemical performances of non-flammable gel electrolyte for lithium ion battery using LiFePO₄ positive electrode[J]. *Electrochemistry*, 2010, 78(5): 332
- 38 Grant D Smith, et al. A molecular dynamics simulation study of LiFePO₄/electrolyte interfaces: Structure and Li⁺ transport in carbonate and ionic liquid electrolytes[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 9884
- 39 George H Lane, Paul M Bayley, Bronya R Clare, et al. Ionic liquid electrolyte for lithium metal batteries: Physical, electrochemical, and interfacial studies of N-methyl-N-butylmorpholinium bis(fluorosulfonyl)imide[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 21775
- 40 Lewandowski A P, Hollenkamp A F, Donne S W, et al. Cycling and rate performance of Li-LiFePO₄ cells in mixed FSI-TFSI room temperature ionic liquids [J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 2029
- 41 Reale P, Fericola A, Scrosati B. Compatibility of the Py₂₄ TFSI-LiTFSI ionic liquid solution with Li₄Ti₅O₁₂ and LiFePO₄ lithium ion battery electrodes[J]. *J Power Sources*, 2009, 194: 182
- 42 George H Lane, et al. An azo-spiro mixed ionic liquid electrolyte for lithium metal-LiFePO₄ batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(7): A876
- 43 Thomas R  ther, Thuy D Huynh, Huang Junhua, et al. Stable cycling of lithium batteries using novel boronium-cation-based ionic liquid electrolytes[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(3): 1038
- 44 孙珊珊, 安茂忠, 崔闻宇, 等. 锂离子电池用离子液体电解质的研究[J]. *电源技术*, 2010, 34(1): 55
- 45 Minato Egashira, Akinori Kanetomo, Nobuko Yoshimoto, et al. Electrode properties in mixed imidazolium ionic liquid electrolyte[J]. *Electrochemistry*, 2010, 78(5): 370
- 46 Hassoun J, Fericola A, Navarra M A, et al. An advanced lithium-ion battery based on a nanostructured Sn-C anode and an electrochemically stable LiTFSi-Py₂₄TFSI ionic liquid electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 574
- 47 Kim Jae-Kwang, Matic Aleksandar, Ahn Jou-Hyeon, et al. An imidazolium based ionic liquid electrolyte for lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 7639
- 48 蔡燕, 李在均, 张海朗, 等. 五种 1-烷基-2,3-二甲基咪唑型离子液体的合成及作为 Li/LiFeO₄ 电池电解液的研究[J]. *化学学报*, 2010, 68(10): 1017
- 49 Cai Yan, Li Zaijun, Zhang Hailang, et al. 1-alkyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquids as highly safe electrolyte for Li/LiFePO₄ battery[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 4728
- 50 Andrzej Lewandowski, Ilona Acznik, Agnieszka Swiderska-Mocek. LiFePO₄ cathode in N-methyl-N-propylpiperidinium and N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide[J]. *J Appl Electrochem*, 2010, 40: 1619
- 51 Jin J, Li H H, Wei J P, et al. Li/LiFePO₄ batteries with room temperature ionic liquid as electrolyte[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1500
- 52 Shin J H, Basak P, Kerr J B, et al. Rechargeable Li/LiFePO₄ cells using N-methyl-N-butyl pyrrolidinium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide-LiTFSI electrolyte incorporating polymer additives[J]. *Electrochim Acta*, 2008, 54: 410
- 53 Gerbaldi C, Nair J R, Shahzada Ahmad, et al. UV-cured polymer electrolytes encompassing hydrophobic room temperature ionic liquid for lithium batteries [J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 1706
- 54 Yun Ye Sun, Song Seung-Wan, Lee Sang-Young, et al. Lithium metal polymer cells assembled with gel polymer electrolytes containing ionic liquid[J]. *Current Appl Phys*, 2010, 10: e97
- 55 崔闻宇, 安茂忠, 杨培霞. 离子液体/凝胶聚合物电解质的制备及其与 LiFePO₄ 的相容性[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(5): 1233
- 56 Guerfi A, Dontigny M, Kobayashi Y, et al. Investigations on some electrochemical aspects of lithium-ion ionic liquid/gel polymer battery systems[J]. *J Solid State Electrochem*, 2009, 13: 1003
- 57 Appetecchi G B, Kim G T, Montanino M, et al. Ternary polymer electrolytes containing pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids for lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 3668
- 58 Guerfi A, Dontigny M, Charest P, et al. Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance[J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 845

(责任编辑 林 芳)