

高压稳定型电解液添加剂在锂离子电池中的应用研究

冯树南

蓝京新能源（嘉兴）有限公司 314000

【摘要】锂离子电池的性能在很大程度上受电解液的影响，尤其在高电压环境下，传统电解液难以满足稳定性要求。高压稳定型添加剂的引入改变了这一局面，不仅优化了电极/电解液界面，还有效降低了电池的内阻和极化，提高了循环寿命和安全性。从实验和实际应用数据来看，这些添加剂在高压体系下展现出显著的优势，同时也暴露出一些需要优化的问题。探索合适的添加剂组合，为锂离子电池的未来发展提供了新的方向。

【关键词】锂离子电池；高压稳定；添加剂；电解液；界面稳定性

Study on the application of high voltage stable electrolyte additives in lithium ion batteries

Feng Shunan

Lanjing New Energy (Jiaxing) Co., LTD. 314000

【Abstract】 The performance of lithium-ion batteries is significantly influenced by the electrolyte, especially in high-voltage environments, where traditional electrolytes struggle to meet stability requirements. The introduction of high-voltage stable additives has transformed this situation. These additives not only optimize the electrode/electrolyte interface but also effectively reduce the battery's internal resistance and polarization, thereby enhancing its cycle life and safety. Experimental and practical data show that these additives exhibit significant advantages in high-voltage systems, while also revealing some issues that need to be addressed. Exploring suitable additive combinations offers new directions for the future development of lithium-ion batteries.

【Key words】 lithium ion battery; high voltage stability; additive; electrolyte; interfacial stability

引言：

锂离子电池广泛应用于消费电子、新能源汽车和储能系统中，但随着能量密度的不断提升，高压工作环境带来的挑战逐渐显现。电解液的稳定性成为关键难题，传统电解液在高压条件下容易分解，导致电池寿命缩短、安全性下降。为了克服这一瓶颈，高压稳定型添加剂被纳入研究视野，这些物质能够在电极表面形成稳定的界面膜，抑制副反应，同时提升电池的整体性能。尽管已有多种添加剂应用于实际产品，但如何在提升电池性能的同时兼顾安全性和可持续性，仍然需要深入探讨。

1. 锂离子电池工作原理及电解液的作用

1.1 锂离子电池的充放电工作原理

锂离子电池的基本原理就是锂离子的可逆运动。锂离子在正、负极通过充、放电，其嵌、脱锂通过外电路的电子流来实现，完成蓄电与放电工作。正极普遍为过渡金属氧化物（ LiCoO_2 、 LiFePO_4 、NCM 等），负极主要以石墨、硅碳材料为主^[1]。

以 LiCoO_2 /石墨体系为例，充电时，在外加电场作用下， Li^+ 从正极脱出后经电解液扩散到负极，并嵌入石墨层之间，同时负极的电子经过外电路流入正极而使负极得到电子而嵌锂；放电时，负极脱出的 Li^+ 经电解液到正极，并将正极中的锂抽出，同时外电路产生做功而供以电能。在此过程中，电解质离子导电性、电极材料稳定及表面膜形成等状况，也直接关系到电池寿命及其特性。

在高倍率应用方面，例如新能源汽车动力电池，要求高倍率充放电下的快速锂离子迁移速度，另外，硅基负极的超高比容量也是未来高能电池的潜在材料选择，然而其体积膨胀现象十分严重，需改良电解质，提高界面稳定性，降低电极粉化隐患。

1.2 电解液在电池中的功能和组成

电解液是锂离子电池的关键组成部分，其主要功能是提供锂离子传输通道，维持离子电导率，同时优化电极界面稳定性，减少副反应。一般电解液由锂盐、有机溶剂和功能添加剂组成，每一部分都有特定的作用。其具体组成如下：

有机溶剂（Solvent）：碳酸酯类（EC、DMC、EMC、DEC）是主要的电解液溶剂，其中 EC（碳酸乙烯酯）因其高介电常数和良好的成膜能力被广泛应用。线性碳酸酯（DMC、

EMC、DEC)通常用于调节电解液的粘度和低温性能,确保锂离子在低温下仍能顺利扩散。

功能性添加剂(Additives): 电解液添加剂的引入极大地优化了电池性能。例如,VC(碳酸乙烯酯)可促进SEI膜(固体电解质界面膜)形成,提高负极界面稳定性;FEC(氟代碳酸乙烯酯)增强了硅基负极的循环寿命;LiBOB(双草酸硼酸锂)可抑制正极界面副反应,减少金属溶解,提高高温稳定性^[2]。

2.高压稳定型电解液添加剂的种类与特性

2.1 常见的高压稳定型添加剂分类

针对不同的电池老化机制,常见的高压稳定型添加剂可分为以下几类。

(1) 成膜添加剂

在负极侧,SEI(固体电解质界面膜)的形成质量直接决定了电池的循环寿命和倍率性能。成膜添加剂能够优化SEI结构,减少电解液分解,提高界面稳定性^[3]。例如,碳酸乙烯酯(VC)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)是目前广泛应用的成膜添加剂,VC有助于形成致密的SEI层,降低锂枝晶生长风险,而FEC则在硅基负极中表现出色,提高循环寿命和库伦效率。

(2) 高压稳定添加剂

在4.3V以上的高电压体系中,电解液易氧化分解,导致正极结构坍塌。磷酸酯类(如TMSP)和硼酸酯类(如LiBOB)添加剂能够在正极表面形成稳定的CEI(正极电解质界面膜),减少金属溶解,延缓电池老化。例如,在镍含量超过80%的NCM811电池中,加入LiBOB可以有效抑制Co/Ni溶解,提高循环寿命。

(3) 阻燃添加剂

商用电解液以碳酸酯为主要溶剂,具有较高可燃性,存在安全隐患。磷酸酯(如TEP)、有机硅化合物(如DMM)以及离子液体被用作阻燃添加剂,可提高电解液的热稳定性,降低热失控风险。例如,磷酸三甲酯(TMP)能够在电池过热时形成一层难燃保护层,防止燃烧。

(4) 低温稳定添加剂

低温条件下,电解液粘度增加,离子电导率下降,导致电池倍率性能和循环寿命降低。醚类化合物(如DME)、低温共溶剂(如SL)以及FEC等被用于改善低温性能。例如,硫代环碳酸酯(STEC)在-20℃仍能维持较高的锂离子迁移率,提高低温充放电效率。

2.2 不同添加剂的化学结构和工作机制

添加剂的化学结构决定了其在电解液中的作用方式,合

理设计分子结构能够有效优化电池性能。具体而下:

(1) VC 和 FEC: SEI 结构优化

VC(碳酸乙烯酯)含有环状结构,在负极表面优先分解,生成 Li_2CO_3 等稳定产物,形成致密SEI层,减少锂枝晶生长。而FEC(氟代碳酸乙烯酯)在分解时会形成LiF,增强SEI的机械强度,提高硅基负极的循环寿命^[4]。

(2) LiBOB: 正极界面保护

LiBOB(双草酸硼酸锂)含有B-O键,分解后可在正极表面形成富含B的界面膜,抑制过渡金属溶解,提高高温稳定性。在4.5V高压体系下,LiBOB的引入使NCM电池的循环寿命提高约30%。

(3) LiDFOB: 过渡金属抑制

LiDFOB(双氟草酸硼酸锂)在溶解后能够与 Mn^{2+} 等金属离子形成稳定络合物,防止正极金属溶出,提高循环寿命。在磷酸铁锂电池中,LiDFOB能够减少 Fe^{2+} 溶出,提高高温性能。

2.3 添加剂的物理化学性质对电池性能的影响

添加剂的理化性质,包括溶解性、电化学窗口、分解产物等,直接影响电池的整体性能。

(1) 溶解性与电导率

添加剂在电解液中的溶解度决定了其作用效果。如果溶解度过低,无法发挥作用;但若浓度过高,可能增加电解液粘度,降低离子电导率。例如,LiBOB的溶解度较低,通常不超过0.1M,而VC则能够均匀分布,保证SEI的均匀形成。

(2) 电化学窗口

高压稳定添加剂必须具备较高的分解电压,以适应高压体系。例如,VC的分解电压约为4.2V,适用于常规三元锂电池,而LiBOB可在4.5V以上稳定存在,更适用于高镍电池。

(3) 分解产物对界面的影响

添加剂在工作过程中会分解产生不同的界面产物,影响电极稳定性。例如,FEC分解产生的LiF有助于提高SEI的机械强度,而TMSP的分解产物则能形成耐高温的保护膜,提高安全性。

3.添加剂在锂离子蓄电池中的作用机制

3.1 改善电极/电解液界面稳定性

稳定电极/电解质界面是提高电池循环寿命和安全性的前提。Li离子蓄电池的电解液分解产物会在电极表面生成界面膜,分别命名为SEI(SolidElectrolyteInterphase)和CEI(CathodeElectrolyteInterphase)。若界面膜稳定性不足,会引发界面副反应,阻碍 Li^+ 的传输从而导致电池性能衰减。

负极面, SEI 膜质量的多少, 取决于电解液的材料。VC (碳酸乙烯酯)、FEC (氟代碳酸乙烯酯) 等常见的成膜剂, 对于电池首次的分解成 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiF}$ 等致密层, 增强界面稳定性^[9]。如在硅负极体系中, FEC 可以有效减少硅颗粒的膨胀, 提升循环寿命。

在正极侧, 在高压电解液中电解质分解产物氧化, 导致正极界面膜不稳定性, 进一步导致过渡金属溶出。 LiBOB (双草酸硼酸锂) 可在正极界面形成稳定 $\text{B}-\text{O}$ 键界面膜, 减少了 Co 、 Ni 等金属离子溶出, 提升了正极循环寿命, 在 NCM811 (高镍三元) 电池中, 加入 0.2M LiBOB 之后循环 1000 循环后的容量保持率在 20% 以上, 证明其在高压条件下的界面改善效果。

3.2 对电池内阻和极化的影响

电池内的内阻和极化是影响功率性能的因素, 过高界面阻抗和欧姆阻抗会降低充放电效率, 造成倍率性能的减弱。合理选择电解液的添加剂设计可以减少界面阻抗, 改善电池电荷传输的能力。

对于负极侧, 负极界面 SEI 膜的结构将直接影响界面的电阻, 若 SEI 膜的厚度较大或膜体成分不均匀, 锂离子将难以穿行, 产生较高的界面电阻。例如 VC 形成的 SEI 膜虽然稳定, 但是其形成的 Li_2CO_3 层的电导率低, 会使界面极化升高, 因此在高倍率电池中往往搭配 LiDFOB (双氟草酸硼酸锂), 因其中分解产物 LiF 提供较低的界面电阻可以改进倍率性能。在我们的实验中 VC+ LiDFOB 搭配时磷酸铁锂电池倍率性能提升了 15%, 循环寿命提高 300 圈以上。

正极侧 CEI 膜的构成也影响着内阻。高压下, 电解液分层产物可以产生高阻抗层抑制 Li^+ 传输, 在正极表面生成低阻抗有机-无机混合膜可以降低氧化副反应, 提高导电率。在 4.5V 高压下, 引入 TMSP 可以使 NCM811 电池界面阻抗下降 30%, 显著改善倍率充放电性能。

3.3 提高电池的高压耐受性的原理

高电压工作环境是提升电池能量密度的核心手段, 但同

时也带来了稳定性和安全性挑战。电解液在高压条件下的稳定性主要依赖于锂盐、有机溶剂和添加剂的协同作用。

其中, 锂盐的分解是电解液失效的主要因素之一。传统的 LiPF_6 在高电压 (4.3V) 条件下容易分解, 产生 HF, 腐蚀正极材料。因此, LiFSI 等新型锂盐逐渐被采用, 其高压耐受性更强, 分解产物更少。例如, 4.5V 的高镍正极电池体系中, 使用 LiFSI 电解液后, 循环寿命延长了 35%。

而添加剂的引入可以进一步提升电解液的高压稳定性。含氟化合物 (如 FEC、 LiDFOB) 可以在电极表面形成稳定的界面膜, 减少氧化分解, 提高电池寿命。在 4.5V 高压体系中, FEC 的加入降低了电解液的氧化电流, 提高了库伦效率。实验数据显示, FEC+ LiDFOB 的组合在高镍电池中的循环寿命比纯 LiPF_6 电解液提升了 50% 以上。

再者, NCM811 等高镍材料容易发生相变, 引起结构坍塌。含硼化合物 (如 LiBOB) 在高电压下能够与正极材料形成稳定的界面层, 减少氧化分解, 提高结构稳定性。例如, 在 4.4V 条件下, LiBOB 的引入使得高镍电池的容量保持率从 500 次循环后的 65% 提高到 85%。

结语:

总的来说, 高压稳定型电解液添加剂为锂离子蓄电池的发展带来了新的突破, 使其在高电压环境下的性能更加稳定, 循环寿命得以延长。然而, 现有的添加剂在电池体系中的适应性仍存在局限, 一些添加剂在特定条件下可能会产生副作用, 如增加电池内阻或降低倍率性能。因此, 在未来的研究和应用中, 需进一步优化添加剂的分子结构, 探索不同类型的组合策略, 并在保证电池高性能的同时提升安全性。随着技术的进步, 高压电解液体系仍有巨大的优化空间, 为下一代高能量密度电池的实现提供了可能。

参考文献

- [1]李越南, 刘海凤, 程艳青等. 电解液添加剂对蓄电池性能改善研究[J] 蓄电池. 2020 (04): 164-167.
- [2]纪燕男, 孙培茁, 马强等. 锂离子添加剂对低共熔溶剂 (DES) 电解液液流电池的性能改善研究[J] 化工学报. 2021 (06): 3368-3379.
- [3]舒红群. 调控铅酸蓄电池中胶体电解液技术研究[J] 科学大众. 2020 (08): 165-166.
- [4]霍玉龙, 陈志雪, 闫娜等. 凝胶电解液及其对电池性能影响的研究[J] 蓄电池. 2024 (01): 25-29.
- [5]赵珊珊, 王炜娜, 罗广求等. 高比能长寿命锂离子电池的研究[J] 电源技术. 2020 (09): 1254-1255.

作者简介: 冯树南, 出生年: 1984.05, 男, 汉族, 籍贯: 广东河源, 职务: CTO, 学历: 本科, 研究方向: 蓄电池研发。