
鋰離子電池機能性 電解液開發及應用

台灣塑膠公司塑膠事業部技術處

一、摘要

電動車的高功率電池需具有高離子導電度、高環境適應性、低成本的機能性鋰電池電解液。目前台塑塑膠技術處已開發出高循環壽命、耐低溫、耐高溫等的機能性電解液添加劑，並已陸續通過多家日本、中國、台灣電池芯廠的認證。未來台塑將持續研發更新穎的添加劑，以建立高安全、低成本的鋰電池電解液。提高鋰電池電解液的國產能力，補足台灣鋰電池產業鏈的缺口，增加該產業的國際競爭力。

二、前言

鋰離子電池具有工作電壓高 (3.4~3.8 Volt)、能量密度大 (>185 Wh/kg)、重量輕、循環使用壽命長、無記憶效應、環保性佳、可快速充放電、自放電率低等優點。因此美國、日本、中國皆積極投入大量資金研發電動車與大型鋰電池系統等技術，台灣也將綠能儲能技術列為國家級重大研發計畫。據統計，2011 年鋰離子電池電解液需求達 32,000 噸，展望未來三年將提升到 55,000 噸。目前國內鋰離子電池廠所使用的電解

液主要自日本、韓國進口。未來台塑企業除了生產磷酸鋰鐵 (LiFePO₄) 正極材料以外，也將成為國內第一家鋰離子電池電解液的生產廠商，補足國內發展鋰離子電池產業之缺口 (圖 1)，達到鋰離子電池電解液的國產化，供應國內外動力鋰離子電池廠客製化電解液的需求 (圖 2)。



圖 1 台灣鋰電池產業缺口示意圖



圖 2 台塑 200 公斤包裝之電解液

三、鋰離子電池工作原理

鋰離子電池基本組成與工作原理如圖 3 所示，當對鋰離子電池進行充電時，鋰離子從正極遷出，在傳遞過程中會經過隔離膜，透過電解液把鋰離子傳遞到負極材料裡面；放電時，嵌在負極碳層中的鋰離子脫出，經過電解液、隔離膜回到正極材料的結構中。於此電解液負責離子導電工作，當正負電極產生氧化還原反應後，電子透過外部線路傳遞產生電流，內部鋰離子則透過電解液形成溶劑化離子 (Solvented-ion) 在正負極間傳遞。由於六氟磷酸鋰 (LiPF₆) 擁有良好的離子導電度與電化學穩定性，目前被廣泛地應用在鋰離子電池的鋰鹽電解質。溶劑則採用具有良好的電化學穩定性、高介電常數、無毒、適當解離能力的碳酸酯類溶劑 (表 1)。可被分為環

狀碳酸酯類，如碳酸乙烯酯 (EC) 及碳酸丙烯酯 (PC)；與鏈狀碳酸酯類，如碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)。

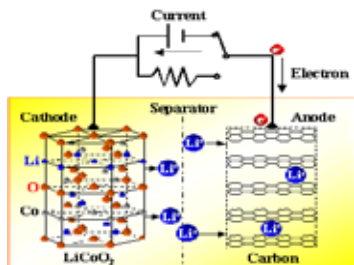


圖 3 鋰離子電池工作原理

Solvents	M_w	$T_b/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\eta/c\text{P}$	$\epsilon/$	$T_f/^\circ\text{C}$
EC	88	238	36	1.9	85	157
PC	102	242	-49	1.9	69	132
DEC	118	127	-43	0.7	2.8	31
DMC	90	90	3	0.6	2.6	18
EMC	104	109	-15	0.7	2.7	24

表 1 鋰電池常用之溶劑物性

四、固體電解質介面膜

鋰離子電池首次充放電過程中，電極材料與電解液在固液相介面上發生反應，形成具有固態電解質特性的鈍化層，是電子絕緣體卻也是鋰離子的優良導體，鋰離子可經過鈍化層自由地嵌入與脫出，又被稱之為固態電解質介面膜 (Solid Electrolyte Interface)，簡稱 SEI 膜，對於提升電池的循環壽命有極重要之貢獻。由於 EC 首次充電時能於石墨表面形成穩定的 SEI 膜 (圖 4)，但 EC 熔點高、黏度高。故與具有低熔點、低黏度、但無法形成 SEI 膜的鏈狀碳酸酯混合，做為電解液普遍被使用的溶劑。

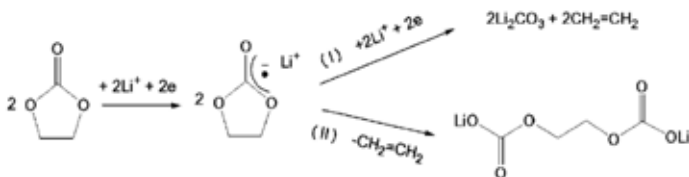


圖 4 EC 於電極之分解反應式

五、機能性電解液添加劑

1. 高循環壽命

當 SEI 膜過厚時，電解液與極板阻抗增加，會影響鋰離子的嵌移速率及不可逆電容量，故如何促進 SEI 膜的生成與穩定厚薄程度，會直接影響不可逆電容量，良好的 SEI 膜也可以保護極板免於剝離毒化。因此台塑致力於研究可形成穩定 SEI 膜的材料，開發出台塑高循環壽命添加劑。依據實驗結果可發現，電解液在加入台塑添加劑後，可降低極板表面張力，減少極板與電解液間的阻抗 (圖 5)，使鋰離子更容易嵌進脫出，不可逆電容量可從 7.6% 降到 6.1%，並且增加電池的循環壽命 (圖 6)。

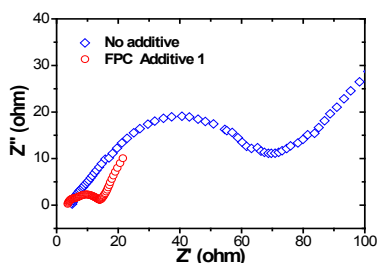


圖 5 電池阻抗

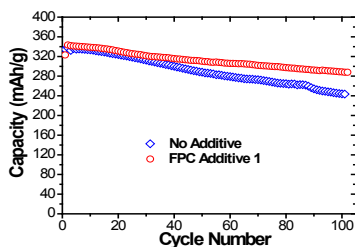


圖 6 常溫循環壽命

2. 耐低溫

由於 EC 的高熔點與高黏度限制了電解液於低溫條件下的應用。據此，台塑開發出具有低熔點與低黏度的添加劑，使電解液於低溫下仍能保有較高的導電度，同時有效地抑制 EC 在低溫時結晶析出，進而有效地提升電解液的低溫性能。根據實驗證實，加入台塑低溫添加劑後，電解液於 -30°C 下的放

電量可自 20mAh/g 提升到 60mAh/g (圖 7)，且低溫放電完之後室溫充電仍可充回原先的電量，且不影響電池的循環壽命 (圖 8)。

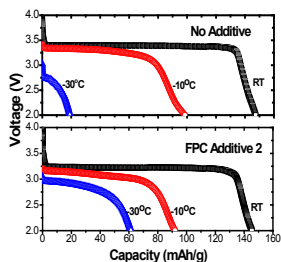


圖 7 低溫放電

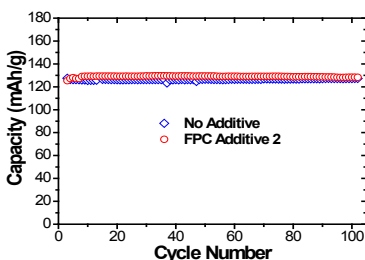


圖 8 低溫循環壽命

3. 耐高溫

六氟磷酸鋰在電解液中的熱穩定性差，導致易產生高反應性的 PF₅（五氟化磷），並與 SEI 膜起反應，使原先穩定的 SEI 膜孔隙變多，此時溶劑將易與電極產生反應，導致循環壽命的降低。透過對反應機理的了解後，台塑也研發出能夠降低 PF₅ 活性的高溫添加劑。此外，還能夠降低氫氟酸腐蝕正極材料的能力，避免正極材料的金屬離子溶出，提升鋰電池於 60°C 下的倍率放電容量 (圖 9) 與循環壽命 (圖 10)。

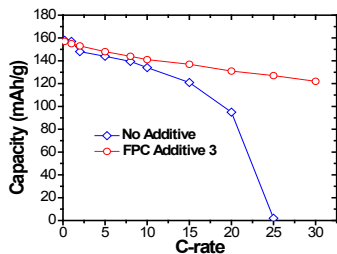


圖 9 高溫倍率放電

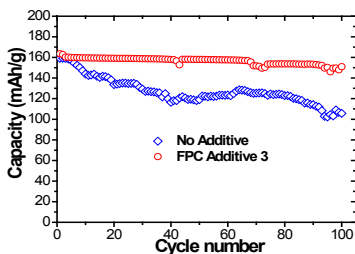


圖 10 高溫循環壽命

六、結論

全球暖化現象持續發燒，因此台灣企業也需要發展更為節能與環保的科技。台塑身為台灣的指標性企業，先後已投入 DSSC（染料敏化太陽能電池）與鋰離子電池等綠能產業。此次開發出具有商業化價值的機能性電解液技術，證實台塑擁有不落人後的環保意識與堅強的研發實力。目前已擁有每年生產 1200 噸電解液的能力，也已陸續通過多家日本、中國、台灣電池芯廠的認證。未來將持續結合產學研之合作，以提升技術競爭力。

七、參考文獻

1. 劉偉良（2012），「鋰離子電池材料最新發展趨勢」，工業材料，第 302 期，頁 131。
2. 陳金銘（2012），「下世代高能量鋰電池與材料技術趨勢」，工業材料，第 302 期，頁 71。
3. S. Matsuta, T. Asada, and K. Kitaura (2000) "Vibrational Assignments of Lithium Alkyl Carbonate and Lithium Alkoxide in the Infrared Spectra An Ab Initio MO Study" J. Electrochem. Soc., Vol.147, pp.1695-1702