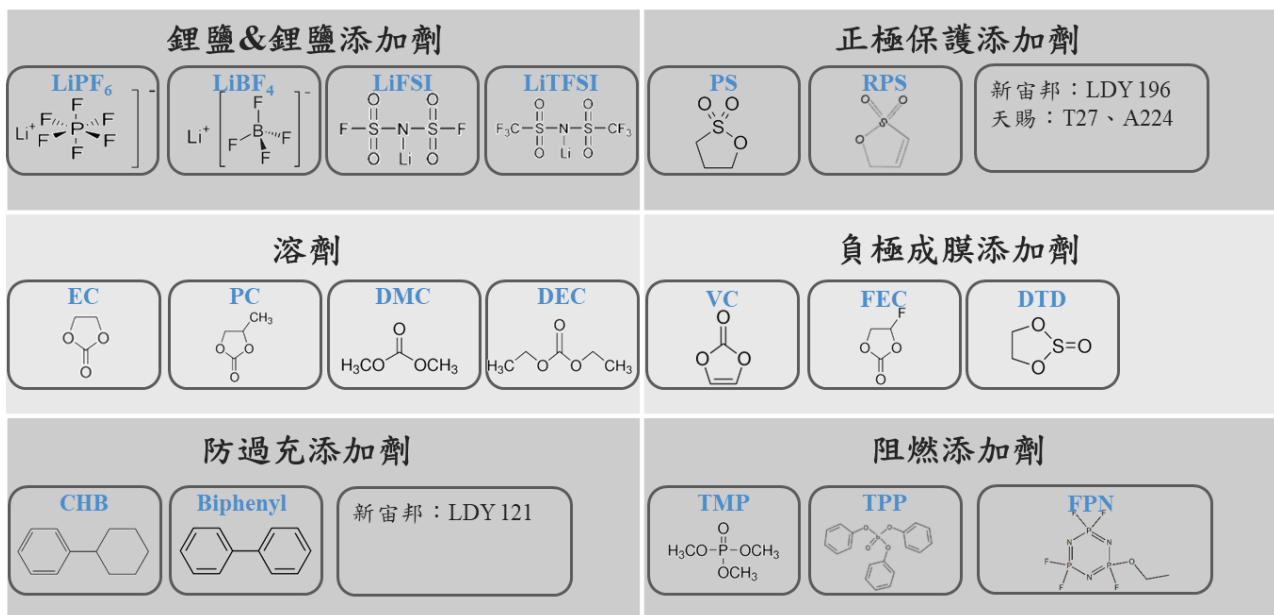


# 鋰電池電解液添加劑技術發展簡析

台灣亞太產業分析專業協進會 107 年認證產業分析師 林幸慧

## 一、電解液目前為配合正負極材料開發合適的添加劑

電解液包含鋰鹽、鋰鹽添加劑、溶劑、正極保護添加劑、負極成膜添加劑、防過充添加劑、阻燃添加劑等，各種添加劑的功用略有不同，例如鋰鹽添加劑可降低阻抗與提升高低溫性能，當電解液加入  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  時，除了可降低阻抗以及改善高溫儲存性能，也可提升循環性能。



資料來源：工研院產科國際所，ITIS 研究團隊(2020/08)。

圖 1 電解液的組成與種類

電解液目前是先配合正負極材料開發適合的添加劑，未來則朝向可以提高工作電壓的添加劑，以正極材料 NCM 為例，為了提高能量密度，其會提高鎳的比例以及工作電壓，但卻會導致過渡金屬溶出，溶出的離子主要為錳，也有少量的鎳，這些金屬離子會在負極被還原析出破壞負極表面的固體電解質界面(solid electrolyte interface, SEI)膜。穩定正極材料與電解液界面的

功能添加劑包含含磷添加劑(如三(2,2,2-三氟乙基)亞磷酸酯(TFEP)、三苯基亞磷酸酯(TPP)、三(三甲基矽基)亞磷酸酯(TMSP)等)、含硼添加劑(如三(三甲基矽烷)硼酸酯(TMSB)、二草酸硼酸鋰(LiBOB)、硼酸三甲酯(TB)等)、矽氧烷類添加劑(如二甲基二甲氧基矽烷)，其功用分別為在電極表面氧化形成保護膜，抑制電解液分解和過渡金屬溶解；提高電極/電解液間的界面穩定性；選擇性去除氟化氫(HF)作為高鎳材料的界面穩定添加劑。

除了使用上述的正極保護添加劑，電解液廠商的策略還包含加強負極的 SEI 膜以抵抗過渡金屬的破壞與使用離子螯合添加劑，降低沈積在負極的離子數量。負極材料在導入矽負極材料時，在充放電過程中劇烈的體積變化使得材料與 SEI 破裂，當材料表面與電解液再次接觸時，會消耗添加劑再形成新的 SEI 膜。隨著 SEI 膜不斷地被破壞並且生成新的 SEI 膜，活性鋰與電解液中的添加劑將會消耗殆盡，並導致電容量驟減。因此電解液廠商需要開發高效的負極成膜添加劑，只要很小的消耗量即可形成穩定的 SEI 膜，另一方面則是希望 SEI 膜具有更好的彈性，使 SEI 膜不因材料體積膨脹而破裂。矽負極成膜添加劑包含碳酸亞乙烯酯(vinylene carbonate, VC)與氟代碳酸乙烯酯(fluoroethylene carbonate, FEC)，VC 具有良好的負極成膜效果，也可以抑制 SEI 膜不斷地生長，但卻會增加負極阻抗、降低鋰離子擴散速率；雖然 FEC 的負極成膜的緻密性並無優於 VC，但其生成的 SEI 膜阻抗較低，因此目前較常使用的矽負極成膜添加劑為 FEC。隨著 FEC 比例增加，改善循環性能的效果也隨之增加，因此業界普遍使用高含量的 FEC 改善矽負極的循環性能，儘管如此，使用 FEC 卻也有影響高溫性能的缺點，因此矽負極成膜添加劑有待持續開發。

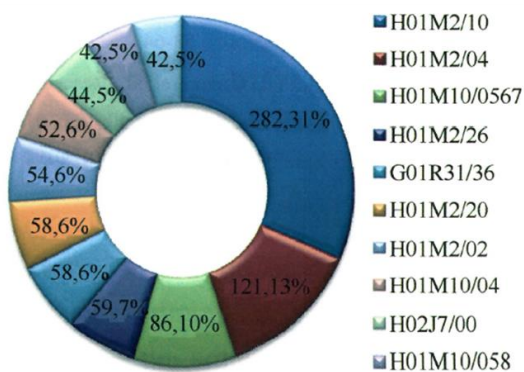
高能量密度電池對於安全性與穩定性的要求也隨之增加，因此廠商會開發防過充添加劑和阻燃添加劑。例如新宙邦開發防過充添加劑 LDY121，在過充情況下 LDY121 具有較低的熱失控觸發溫度，以及降低電壓上升速率的能力。至於新型的溶劑與阻燃添加劑，其主要為氟代溶劑與氟代阻燃添加劑，例如五氟乙氧基環三磷腈(FPN)，阻燃添加劑的使用無法阻止熱失控的發生，但卻可以延緩熱失控發生的時間。FPN 添加比例增加時，閃點溫度會提高，但卻會增加電解液的黏度與降低電導率，進而降低低溫放電與高溫循環性能，因此鋰離子電池電解液中阻燃添加劑是否使用，以及使用的比例是需要全面權衡利弊。

## 二、寧德時代開發電解液添加劑側重於改善電池循環性能與高溫性能

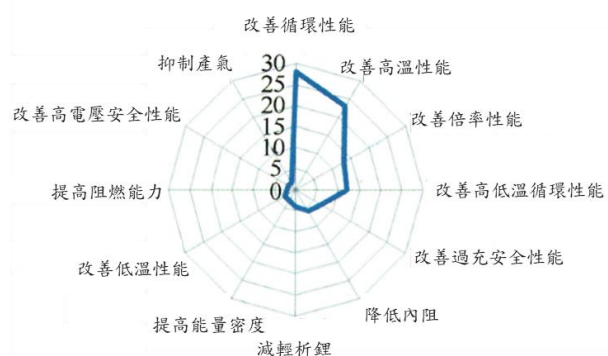
根據「動力電池獨角獸的專利之路-淺析寧德時代專利申請與佈局」一文可知寧德時代截至 2018 年年底之專利申請 IPC 主分類號集中在 H01M2/10、H01M2/04、H01M10/0567，這三類技術分類申請的專利數量已過申請總量的半數。H01M2/10 為解決電池模組以及電池包之防短路、散熱、抗震、提高能量密度等技術問題；H01M2/04 為解決電芯、電池模組與電池包在防爆、密封可靠性、提高能量密度等技術問題；H01M10/0567 為電解液添加劑主要的技術分類。H01M2/10 與 H01M2/04 均涉及對電芯外部結構與裝置進行技術改良，主要著重在安全可靠與提升能量密度，也為這幾年動力電池主要的技術發展趨勢。

寧德時代電解液供應鏈體系包含深圳新宙邦、廣州天賜、國泰華榮等全球前五大業者，但寧德時代在這些廠商持續開發電解液情況下，仍持續在集團內投入電解液添加劑大量研發資源，可見電解液添加劑對電池性能的重要性。分析寧德時代電解液添加劑相關專利，可以看出主要目標為改善電池循環性能、高溫性能、倍率性能、高低溫循環性能等。為了改善電池性能，廠商可能開發新的添加劑或者優化現有添加劑組合，例如為了改善高低溫性能，可以優化原先組合如二氟磷酸鋰(LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、三烯丙基異氰尿酸酯、N-苯基雙(三氟氨基磺酰胺)亞胺，以及選擇四乙烯基硅烷與磷酸三乙烯酯中至少一種。

a. 寧德時代專利申請技術分布



b. 寧德時代電解液添加劑相關專利之目的分布



資料來源：華亮(2019). 動力電池獨角獸的專利之路-淺析寧德時代專利申請與佈局 Vol.8 No.2 Mar. 2019 儲能科學與技術

圖 2 寧德時代專利分佈

### 三、結論

對國內電池相關廠商而言，寧德時代為全球動力電池領導廠商之一，因此其技術動向值得關注。雖然寧德時代電解液供應商仍持續開發添加劑，但寧德時代卻選擇投入資源開發添加劑，可以見得電解液添加劑對於電池性能的重要性。近年來電芯主要的技術發展趨勢為提高能量密度，因此導入高鎳正極材料與矽負極材料，目前電解液開發方向包含配合正負極材料開發合適的添加劑，針對高鎳正極材料，正極保護添加劑必須能在電極表面氧化形成保護膜，抑制電解液分解和過渡金屬溶解；至於矽負極材料，目前普遍使用高含量的 FEC 改善矽負極材料的循環壽命，但有高溫性能差的缺點，因此仍須持續開發。高能量密度電池對於安全性與穩定性的要求也隨之增加，因此有廠商開發防過充添加劑或阻燃添加劑，例如新宙邦開發防過充添加劑 LDY121，在過充情況下 LDY121 具有較低的熱失控觸發溫度，以及降低電壓上升速率的能力。

(本文作者為工研院產科國際所執行產業技術基磐研究與知識服務計畫產業分析師)

原文出處：ITIS 智網 <http://www.itis.org.tw/>