

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.023

锂离子电池常用有机液体电解质中 有机溶剂的生命周期评价*

梁雨晗 郁亚娟** 王 冬 陈 博 王 翔

(北京理工大学化工与环境学院, 北京, 100081)

摘 要 评价了锂离子二次电池常用有机液体电解质对环境的影响. 在其它条件相同的情况下, 电解液中不同有机溶剂配比的不同, 使得其对环境的影响值不同, 碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯两种有机溶剂按不同比例混合, 比例越大对环境影响越小. 通过评价和分析两种有机溶剂对环境影响值的贡献率, 可为二次电池研发者提供选择最优配比的方法.

关键词 锂离子电池, 有机液体电解质, 生命周期评价.

二次电池^[1] (Rechargeable battery) 又称为充电电池或蓄电池, 是指在电池放电后可通过充电的方式使活性物质激活而继续使用的电池. 当前我国二次电池产业发展迅速, 大量二次电池已广泛应用到各种现代设备中, 然而其在生产过程中或废弃后对环境的破坏影响却是不容忽视的^[2]. 目前我国对于废旧电池的环境污染问题与防治对策^[3]已有一定研究, 但对废旧二次电池的管理力度却相对不足^[4]. 某些废旧产品被当作普通垃圾处理, 这样会对环境产生不利的影响, 如引起重金属对土壤和地下水的污染, 此外, 二次电池的电解液也会对土壤、地下水等产生污染^[5]. 目前, 关于废旧二次电池的重金属污染及其环境影响已有一些研究报导^[6], 而电解液污染及其生态风险的研究却较少^[7], 因此迫切需要开展相关研究.

本研究主要是以二次电池电解液的环境影响和生态风险分析为切入点, 以锂离子电池的有机液体电解质中的有机溶剂为研究对象, 利用生命周期评价方法 (Life Cycle Assessment, LCA) 对二次电池电解液进行环境影响评价, 以期探索减少电解液对环境的负面影响的途径和方法, 为二次电池的研发提供一种综合的比较方法. 在保证二次电池具有良好稳定的电化学性能的同时, 使得其在生产、使用、废弃、再生利用等过程中对环境造成的影响最小, 实现人们对绿色产品的追求.

1 试验材料及评价方法

1.1 锂离子电池有机液体电解质的有机溶剂

锂离子电池的产品优势与不足, 除了受电极材料的影响外, 均与电解质的性质密切相关. 根据电解质的存在状态可将锂离子电池电解质分为液体电解质、固体电解质和固液复合电解质三大类, 而有机液体电解质是液体电解质的一种. 有机液体电解质是把锂盐溶解于极性非质子有机溶剂得到的电解质, 这类电解质的电化学稳定性好、凝固点低、沸点高, 可以在较宽的温度范围内使用. 商品化锂离子电池的液体电解质中大多数是 LiPF_6 的碳酸酯溶液, 而碳酸酯溶液一般是两种或三种碳酸酯的混合剂, 常用的是碳酸乙烯酯 (EC) 分别和碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 等的混合^[8]. 随机选取两种碳酸酯溶液, 主要是针对 EC、EMC 两种有机溶剂展开的. 碳酸乙烯酯的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, 黏度为 1.90 mPa·s (40 °C), 介电常数 ϵ 为 89.6, 在电池工业上, 可作为锂电池电解液的优良溶剂. 碳酸甲乙酯的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$, 是近年来兴起的高科技、高附加值的化工产品, 一种优良的锂离子电池电解液的

2013 年 2 月 25 日收稿.

* 国家自然科学基金 (51104021); 国家科技支撑计划 (2012BAD15B05); 中美清洁能源合作研究项目 (2010DFA72760) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: yyuepr@gmail.com.

添加溶剂. 两种有机物混合可以通过特性互补得到性质更优良的锂离子电池电解液溶剂.

1.2 生命周期评价方法

生命周期评价^[9]是一种分析评价产品、生产工艺以及活动对环境造成的压力过程,通过对能量和物质利用以及由此造成的环境废物排放对环境的影响,寻求改善环境影响的机会以及如何利用这种机会. ISO14040 将生命周期评价分为互相联系、不断重复进行的 4 个步骤:目的与范围确定、清单分析、影响评价和结果解释^[10].

随着生命周期评价的应用,其方法体系也在不断发展,目前主要有以下几种体系^[11-12]:工业产品环境设计 1997 (Environmental Design of Industrial Products 1997, 简称 EDIP 97)、生态指数 99 (Eco-indicator 99, 简称 EI99)、产品发展环境优先战略 (Environmental Priority Strategies in Product Development 2000, 简称 EPS 2000)、环境科学中心 2001 (Centre of Environmental Science 2001, 简称 CML 2001)、环境影响 2002 + (IMPACT2002 +)、工业产品环境设计 2003 (Environmental Design of Industrial Products 2003, 简称 EDIP 2003) 等. LCA 大致可以分为两类:面向问题的方法 (CML 2001 等) 和损害为主的方法 (EI99 等). 国际上对 LCA 的影响评价研究越来越趋向于生态破坏模型方面^[13],故本研究选取 EI 99 体系. 该方法还引入了多介质模型,可以描述污染物在不同介质中的迁移转化规律,很好地预测长时间跨度的生态毒性影响. 该方法将物品的环境影响分为 11 种子类型,并整合成人体健康 (含有致癌性、可吸入有机物、可吸入无机物、气候变化、放射性、臭氧层等 6 个子类型)、生态系统质量 (含生态毒性、酸雨及富营养化作用等 3 个子类型) 以及资源消耗 (含矿物消耗、化石燃料等 2 个子类型) 等 3 个方面,并最终用环境指标分数 (每一分代表平均一个欧洲居民在一年中环境负荷的千分之一,记作 1.00 Pt) 表示.

1.3 EC、EMC 的 EI 值

利用 Simapro (版本 7.3.3) 软件进行 LCA 评价,由于其数据库中有有机物原料的数据较少, LCA 主要考虑的是物质的组装,故本研究采取物质反推的方法,根据有机物的合成过程,找到相关原料物质,以计算单位质量 EC、EMC 的环境指标分数为基础,通过化学合成反应式得出其它原料的质量,然后利用软件计算输出相应的 EI 值. 再对 EC 和 EMC 的评价结果进行比较,分析二者环境影响的异同.

1.4 EC、EMC 不同比例的有机混合溶剂的 EI 值

电解质的性质与电池的性能密切相关,而电解质中不同有机溶剂的不同配比会影响电解质的性质,故本研究主要是通过调节在电解液质量一定的条件下,变化 EC、EMC 两种有机溶剂的质量比,得到不同的环境指标分数,并利用 matlab 软件编程实现.

2 结果与讨论

2.1 评价工艺流程图

基于 LCA 评价方法利用 Simapro 软件分别对 EC、EMC 两种有机物进行评价,由于评价主要是考虑各原材料的组装,而有机物合成过程中的催化剂只是起到催化作用,没有质量的增加或减少,故没有将其纳入其中. 图 1 中分别显示的是 EC、EMC 两种有机溶剂的环境生态指数评价工艺流程图.

碳酸乙烯酯是由环氧乙烷与二氧化碳加成反应合成的,而环氧乙烷可由乙烯通过氧化法得到,两个过程均需要一定的反应条件和催化剂. 从图 1A 中可以看出其工艺流程,1 p 代表一份,即一件物品,本文中指单位质量物质,箭头的粗细表示其环境影响值大小,越粗表示其对环境的负面影响越大. 单位质量碳酸乙烯酯的环境生态指数为 0.00012 Pt.

碳酸甲乙酯的合成过程由图 1B 展现出来. 尿素和甲醇在一定条件反应生成碳酸二甲酯,而碳酸二甲酯可与乙醇发生酯交换法得到碳酸甲乙酯,比例为 4:1 时产物的选择性为 100%,及时去除反应副产物甲醇,可大大提高收率. 单位质量碳酸甲乙酯的环境指标分数为 0.00212 Pt,比碳酸乙烯酯的环境友好性差.

2.2 环境生态指标分数

生命周期影响评价阶段是对清单分析阶段的数据进行定性或定量排序的一个过程,而影响分类是其中一个步骤. 影响分类是将从清单分析中得来的数据归到不同的环境影响类型,按照 1.2 节将影响类

型归为 3 大类 11 个小类,具体影响见表 1.

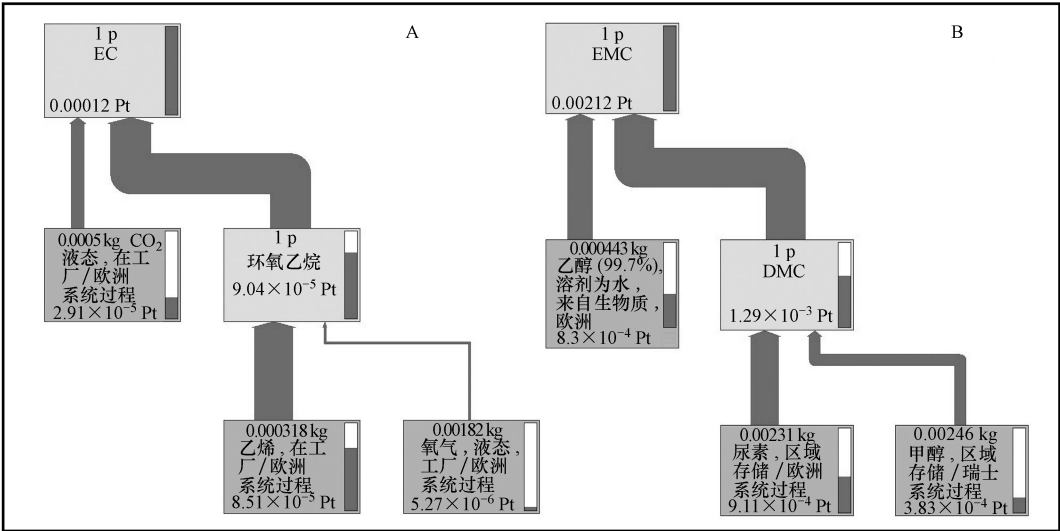


图 1 单位质量 EC、EMC 评价工艺流程图

Fig. 1 Evaluation process flow diagram of unit mass EC and EMC

由表 1 可见,EC 中资源消耗较大,尤其是化石燃料,其次是人体健康损害,主要是由可吸入无机物造成的,这两者的影响远高于其它 9 个方面,臭氧层的影响是最小的. EMC 也会在化石燃料方面影响造成较大影响,生态系统质量影响中的土地利用方面的环境生态指数较其它方面大,臭氧的影响同样最小. EMC 在各类型方面的影响普遍要高于 EC 造成的影响.

表 1 两种有机物各环境影响类型的环境指标分数 (Pt)

Table 1 EI index of various environmental impact types (Pt) for EC and EMC

三大类型	11 种类型	EC	EMC
人体健康损害	致癌性	6.82×10^{-6}	2.23×10^{-4}
	可吸入有机物	4.32×10^{-7}	3.21×10^{-7}
	可吸入无机物	1.41×10^{-5}	2.82×10^{-4}
	气候变化	8.54×10^{-6}	1.01×10^{-4}
	放射性	1.51×10^{-7}	9.03×10^{-7}
	臭氧层	1.3×10^{-9}	7.15×10^{-8}
生态系统质量影响	生态毒性	1.03×10^{-6}	2.21×10^{-5}
	酸雨、富营养化	6.22×10^{-7}	1.77×10^{-5}
	土地利用	2.32×10^{-7}	6.16×10^{-4}
资源消耗	矿物消耗	6.15×10^{-7}	1.15×10^{-5}
	化石燃料	8.7×10^{-5}	8.5×10^{-4}

2.3 混合有机电解液溶剂的环境生态指标

以上对两种有机物分别做了生命周期评价,可以看出其分别对环境各方面的影响,而在锂离子二次电池中,二者往往是以一定比例混合出现的,故需要进一步对其混合溶剂进行评价. EC、EMC 两种有机物的物理、化学性质均不相同,二者按不同比例混合得到的溶剂性质参数也不尽相同,最终会导致电池的性能也大不相同. 使电池性能达到最佳效果的有机物配比,可能对环境的影响越大;而对环境友好的有机物配比,可能使电池的性能下降. 为此,需要进一步分析混合溶剂对其环境特性的影响. 取两种混合溶剂 100 种不同比例,依次为 0.1:1,0.2:1,……,1.0:1,1.1:1,1.2:1,……,10.0:1,分别分析这些混合比下的 EI 指数. 图 2 是两种混合溶剂 100 种不同比例下的 11 种小类的生态指标分数,图 3 是将环境影响类型归结为 3 个大类的生态指标分数.

当 EC 和 EMC 的混合比例为 1:4 时,总的生态指标分数为 1.2×10^{-3} . 分别从 11 个方面来说,致癌性方面的生态指数为 0.0026 ,可吸入有机物方面的为 2.5×10^{-4} ,可吸入无机物的为 2.05×10^{-6} ,气候变化的指数为 3.38×10^{-4} ,放射性的为 1.35×10^{-4} ,臭氧层的为 1.51×10^{-6} ,生物毒性的为 7.67×10^{-8} ,酸雨、富营养化的生态指数为 2.62×10^{-5} ,土地利用方面的为 2.02×10^{-5} ,矿物消耗方面的为 6.17×10^{-4} ,化石燃料方面的为 1.4×10^{-5} . 从图 3 中可以看出,混合溶剂主要是在资源消耗方面影响较大,特别是化石燃料方面;其次是人体健康损害,其中可吸入无机物方面影响较大;生态系统质量影响整体较小,但是土地利用方面影响较为突出.

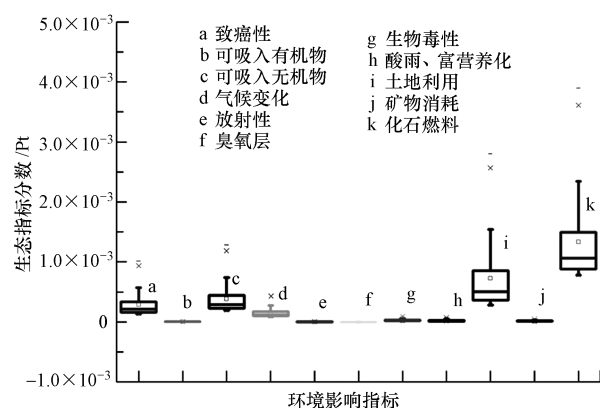


图 2 混合有机溶剂 11 个小类的环境生态指数
Fig.2 Environment ecological index of mixed organic solvent in 11 sub-classes

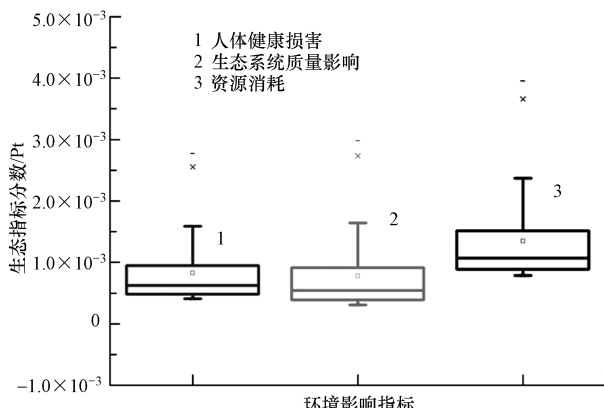


图 3 混合有机溶剂 3 大类型环境生态指数图
Fig.3 Environment ecological index of mixed organic solvent in 3 major groups

3 结论

碳酸乙烯酯较碳酸甲乙酯更具有环境友好型,单位质量有机溶剂的环境指标分数分别为 0.00012 Pt和 0.00212 Pt. 然而当两者混合时,不同比例使得电池的性能不同,产生的环境影响也不尽相同,碳酸甲乙酯越多,混合比例值越小,混合物对环境的影响越大,且在资源消耗方面表现的尤为突出. 研究者可通过上述方法选择出对环境相对友好的溶剂配比,但更需要结合实验选择出电池性能较好的溶剂配比.

随着锂离子二次电池的迅速发展,人们环保意识的逐步提高,对产品进行生命周期评价将成为一种必然. 有机液体电解质锂离子电池已经部分商品化,生产者可以在考虑电池性能的同时,结合运用本次研究的方法评价得出的结果,生产出可持续商品,满足社会的需求.

参 考 文 献

[1] 郭懋端. 二次电池的特性和应用[J]. 电子元器件应用,2000,2(12):16-19,43
[2] Bratt C, Hallstedt S, Robèrt K H, et al. Assessment of eco-labelling criteria development from a strategic sustainability perspective[J]. Cleaner Prod, 2011,19: 1631-1638
[3] 刘育,夏北成. 废电池的环境污染问题与防治对策[J]. 环境科学动态,2003,27(1):12-14
[4] Li D F, Wang C Y, Yin F, et al. Comparison of spent portable battery recycling at home and abroad[J]. Renew Resour Recy Econ, 2008, 1: 22-28
[5] 葛亚军. 废二次电池生命周期评价方法研究[J]. 环境卫生工程,2008,16(2):46-48
[6] 姚玉珍. 我国废旧电池污染与控制现状分析[J]. 内蒙古科技与经济,2005:39-40
[7] Mantuano D P, Dorella G, Elias R C A, et al. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272[J]. Power Sources, 2006, 159: 1510-1518
[8] 郑洪河,等. 锂离子电池电解液[M]. 北京:化学工业出版社,2007:12-30
[9] Chang T C, You S J, Yu B S, et al. A material flow of lithium batteries in Taiwan[J]. J Hazard Mater, 2009, 163: 910-915
[10] Xu J Q, Thomas H R, Francis R W, et al. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries[J].

Power Sources, 2008, 177: 512-527

[11] 段宁,程胜高. 生命周期评价方法体系及其对比分析[J]. 安徽农业科学,2008,47(32):13923-13925
[12] Louise Camilla Dreyer, Anne Louise Niemann, Michael Z Hauschild. Comparison of Three Different LCA Methods:EDIP97,CML2001 and Eco-indicator 99[J]. LCA Discussions,2003,8(4):191-200
[13] 李璐,黄启飞,闫大海,等. 基于生命周期评价 EI99 法的水泥窑共处置废弃农药分析[J]. 环境科学学报,2010,30(7):1527-1536

The life cycle assessment of organic solvent in commonly used
organic liquid electrolyte of Lithium ion batteries

LIANG Yuhan YU Yajuan* WANG Dong CHEN Bo WANG Xiang
(School of Chemical Engineering&Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081, China)

ABSTRACT

With the rapid development of the secondary battery industry, more and more attention has been paid to the environmental problems resulted from it. However, the associated assessment system in China is not complete. This paper is mainly to assess the environmental impact of the organic solvent in commonly used organic liquid electrolyte of a specific Lithium ion battery. Other things being equal, different ratios of organic solvents result in different environmental impact values. The two organic solvents, EC and EMC, are mixed in different ratios, and the greater the ratio is, the less impact the whole mixed solvent has on the environment. By assessing and analyzing individual environmental impact values of the two kinds of organic solvents, a method can be offered for the secondary battery developers to determine the optimal ratio of the electrolyte mixture.

Keywords: lithium ion battery, organic liquid electrolyte, life cycle assessment.