研究开发

碳酸酯与酸碱的化学反应

殷 俊，张 健，丁祥欢
（南通新宙邦电子材料有限公司，江苏 南通 226009）

摘 要：碳酸酯类被广泛用作锂离子电池电解液的溶剂，但文献对其化学性质报道较少。本文研究了常用碳酸酯类与常见酸碱性物质之间的化学反应，为溶剂的化学稳定性和电解液废弃物处理研究提供了基础信息。

关键词：碳酸酯；酸碱；化学反应
doi: 10.12028/j.issn.2095-4239.2017.0006
中图分类号：O 643 **文献标志码**：A **文章编号**：2095-4239（2017）S1-048-04

The chemical reactions between carbonate and acid or base

YIN Jun, ZHANG Jian, DING Xianghuan
(Nantong Capchem Chemicals Co., Ltd, Nantong 226009, Jiangsu, China)

Abstract: The organic carbonates are widely used as solvent of Li-ion battery electrolyte, but few papers discussed their chemical reaction with acids and bases. Here we summarize the chemical reaction between organic carbonates and some most-used acids and bases, provideing some necessary information for researching on solvent stability and handling of disposed electrolyte.

Key words: carbonate; acid-base substance; chemical reaction

电解液是在电池正、负极之间起传导作用的离子导体，它本身的理化性能及其在正负极表面形成的界面影响着电池的性能[1]。电解液溶剂的选择将直接影响锂离子电池的性能[2]。当前锂离子电池中使用最广泛的是碳酸酯类有机溶剂，其中应用最广泛的电解液是以碳酸乙烯酯（EC）为基础的两组分或多组分的混合溶剂[3-4]。最常用的碳酸酯有碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）。另外，电解液中也使用了一部分具有特殊作用的碳酸酯类作为添加剂[5-6]。如碳酸亚乙烯酯（VC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、氯代碳酸乙烯酯（CEC）等。这些碳酸酯类在电池中的功能研究已经相当深入了，报道众多。但是，这些碳酸酯类溶剂的基本化学特性却鲜有文献报道。然而，深入认识这些碳酸酯类的化学反应，如碳酸酯在电池的酸性（氢氟酸、某些酸性添加剂）或碱性（正极材料的残碱、某些碱性添加剂）环境中的行为，有助于理解电解液或电池的某些性能表现，也为电解液废液的化学处理提供理论基础。本文研究了电解液行业中常用的碳酸酯与一些常见酸碱物质间的化学反应，以弥补文献在这方面的空白。

本研究所用的硫酸、盐酸、乙酸、氢氧化钠、氨水、碳酸钠为分析纯试剂，氢氧化钙、草酸、三乙胺为工业级试剂，碳酸酯除氯代碳酸乙烯酯（CEC）外均为电池级，纯度 99.95%以上。CEC 为原料（含 CEC 80%左右，其余主要为碳酸乙烯酯和少量杂质）。实验方法：在玻璃烧杯中加入碳酸酯 20～30 mL，再加入等质量的酸或碱。酸或碱开始时用低浓度的溶液，然后根据混合液反应的情况，逐步提升酸或碱溶液的浓度，直到出现显著的反应为止。

收稿日期：2017-01-20；**修改稿日期**：2017-02-08。
第一作者：殷俊（1990—），男，硕士，研究方向为锂电池电解液，E-mail：yinj@capchem.com；**通讯联系人**：丁祥欢，高级工程师，研究方向为锂电池和超电容等非水电解液及其材料，E-mail：dingxh@capchem.com。

1　碳酸酯与酸的化学反应

1.1　线性碳酸酯（DMC、DEC、EMC）和酸反应

线性碳酸酯（DMC、DEC 和 EMC）与低浓度的盐酸或硫酸反应缓慢，观察不到明显的反应现象，只有当酸的浓度较高（硫酸为 40%，盐酸为 25%）时，才出现少量的气泡。然而，往以上 3 种线性碳酸酯中分别滴加少许的低浓度的有机酸（乙酸为 1%，草酸为 5%）时，反应出现大量的气泡，且随着滴加的有机酸量的增多，反应愈发剧烈。

1.2　环状碳酸酯（EC、PC）和酸反应

往 PC 中滴加 15%的 H_2SO_4 时，反应出现大量气泡；同样浓度的硫酸加到 EC 中，反应无明显现象，提高 H_2SO_4 的浓度达到 70%时，EC 才出现微量的气泡。

将其它几种酸性溶液分别加入到 PC 和 EC 中时，PC 与低浓度的酸性溶液就会发生一定程度的反应；而 EC 须与高浓度的酸性物质才会发生反应。如 PC 与浓度为 5%的草酸等量混合时，混合液便产生大量气泡，EC 与 5%的草酸等量混合时，混合液无明显现象，逐步增大草酸的浓度，直至草酸的浓度达到饱和浓度（12.5%）时，EC 与草酸的反应仍然是无明显现象。以上实验结果表明，与 EC 相比，PC 在酸性物质中的化学性质比较活泼。

1.3　活泼的碳酸酯 FEC、CEC、VC 和酸的反应

往 FEC、CEC 及 VC 中分别加入等量的浓度为 1%的 H_2SO_4 时，反应无明显现象，逐步提高 H_2SO_4 的反应浓度到 5%和 10%时，依旧无明显反应，直至浓度达到 15%时，3 种碳酸酯均有了明显反应，产生大量的气泡。然而，往 FEC、CEC 或 VC 中滴加少许的浓度为 1%的草酸时，反应则相当剧烈，放出大量的热，产生大量气泡。含有活泼性官能团（—F、—Cl、C═C）的环状碳酸酯易与草酸发生反应，但与硫酸的反应活性要低得多。

在锂离子电池生产中，虽然非常关注电解液的酸度，但其含量非常低，通常在几十个μg/L 级别，如此低浓度的酸，远低于与碳酸酯能够发生明显反应的所需要的浓度，酸的消极作用主要影响到 SEI 膜的成膜质量。而且可以看出，碳酸酯对酸的敏感性较低，具有一定的承受能力，这也是为什么一些酸酐（如丁二酸酐）或酸性酯类（硫酸乙烯酯）能够用于锂电池电解液的原因之一。但是，从不完全的实验结果来看，有机酸更容易与碳酸酯反应，因此，有机酸酐类添加剂如果水分管控不好转化为有机酸，对电解液性能的伤害将会迅速增加。

2　碳酸酯与碱的化学反应

众所周知，酯类物质在碱性条件下会发生不同程度的水解，从而引发不同程度的化学反应[7]。将几种常用的碱性物质[NaOH、$Ca(OH)_2$、氨水、三乙胺（TEA）、Na_2CO_3]不同浓度的溶液分别等量的加入到碳酸酯类中，反应的剧烈程度各不相同。本文将侧重描述碳酸酯与 3 种典型的碱性物质（NaOH、TEA 及 Na_2CO_3）间的化学反应，并且在表 1 中列出碳酸酯与其它几种酸碱性物质的反应现象。

2.1　碳酸酯和 NaOH 溶液的反应

往 DMC 或者 DEC 中加入 5%的 NaOH 溶液时，混合溶液无明显反应现象；当 NaOH 浓度达到 10%时出现少量的气泡；而往 EMC 中滴加 5%的 NaOH 溶液时，反应就相当剧烈，放出大量的热，产生大量的气泡。比较而言，与强碱作用时，不对称结构的 EMC 比对称结构的 DMC 或 DEC 要活泼得多。

相较于线性碳酸酯而言，环状碳酸酯与碱性溶液的反应则较弱，EC、PC 与低浓度（浓度小于 8%）的碱性溶液观察不到反应。如往 EC 和 PC 中分别加入等量的 10%的 NaOH 溶液，两者均只有少量的气泡产生；提高 NaOH 溶液浓度达到 15%时，EC 与 NaOH 的反应则相当剧烈，出现大量的气泡，而 PC 与 NaOH 的混合液只是出现微量的气泡；当 NaOH 溶液浓度达到 25%时，PC 与 NaOH 的反应也变得比较剧烈，产生大量气泡。

EC 与 PC 在与碱反应的活性上的差异，我们推测是因为 PC 的五元环上多了一个甲基，甲基的位阻效应使得碱对五元环的进攻受限，因此 PC 与碱反应的活性较 EC 有所降低，或者说 PC 在碱性环境中的稳定性比 EC 更好一些。这与酸性环境的情况恰好相反，在酸性溶液中，EC 反而要比 PC 更稳定。

FEC、CEC、VC 分别与浓度为 5%的 NaOH 溶液等质量混合就会发生剧烈的化学反应，产生大量的气泡；尤其是向 FEC、CEC 中加入少量的 5%的 NaOH 溶液时，放出大量的热量，产生大量的气泡。其原因在于 CEC 和 FEC 中均含有比较活泼的卤素官能团（—Cl、—F），碱性环境促进了其水解反应，程度上也比较剧烈，而 VC 的反应更可能是碱性环境下的聚合。

表1 碳酸酯与盐酸、乙酸、氢氧化钙和氨水的反应情况

Table 1 The reaction of carbonate and hydrochloric acid, acetic acid, calcium hydroxide and ammonia

	HCl	CH_3COOH	$Ca(OH)_2$	$NH_3 \cdot H_2O$
DMC	20%微量气泡，25%少量气泡，30%大量气泡，37%反应剧烈，大量气泡	1%微量气泡，5%大量气泡，10%反应剧烈	0.1%少量气泡	1%微量气泡，5%少量气泡 10%大量气泡，15%反应剧烈
DEC	25%微量气泡，30%大量气泡，37%反应剧烈，大量气泡	1%少量气泡，5%大量气泡，10%反应剧烈	0.05%少量气泡，0.1%大量气泡	1%微量气泡，5%少量气泡 10%大量气泡，15%反应剧烈
EMC	20%反应剧烈，大量气泡生成	1%大量气泡，5%反应剧烈	0.05%大量气泡	1%少量气泡，5%大量气泡 10%反应剧烈
EC	37%无明显反应	99.5%无明显反应	0.05%少量气泡，0.1%大量气泡	1%大量气泡，5%仍然剧烈
PC	25%微量气泡，30%少量气泡，37%反应剧烈，大量气泡	1%少量气泡，5%大量气泡	0.1%无明显反应	10%无明显反应，25%少量气泡
FEC	25%微量气泡，30%少量气泡，37%反应剧烈，大量气泡	1%反应剧烈，大量气泡	0.1%反应剧烈，有大量气泡产生	1%少量气泡，5%反应剧烈，有白色沉淀物生成
CEC	37%反应剧烈，有白色沉淀生成，分层明显	1%反应剧烈，有白色沉淀生成，分层明显	0.1%反应剧烈，有白色沉淀物生成	1%少量气泡，5%有大量气泡产生，10%反应剧烈，有白色沉淀物生成
VC	20%大量气泡，25%反应剧烈，大量气泡	1%反应剧烈，大量气泡	0.1%有少量气泡产生	1%大量气泡，5%反应剧烈，10%反应剧烈

本表格中颜色无说明的均为无颜色变化，颜色发生变化的均在表格中有详细说明；HCl 的最大浓度为 37%，饱和 $Ca(OH)_2$ 的浓度为 0.1%，氨水的最大浓度为 25%。

2.2 碳酸酯和三乙胺（TEA）溶液的反应

碳酸酯与有机碱 TEA 的反应较易发生：往线性碳酸酯（DMC、EMC、DEC）中加入等量的浓度为1%的 TEA 水溶液时，都出现了少量的气泡，当 TEA 浓度提高到 5%，混合溶液中的气泡明显变多；当 TEA 溶液浓度达到 15%时，反应比较剧烈。

EC 与浓度为 5%的 TEA 溶液的反应也比较剧烈；而 PC 与 5%的 TEA 无明显反应，只有调高 TEA 溶液浓度到 10%左右，才有少量气泡产生。这与前面描述的 NaOH 的反应特性也是相似的，EC 与碱的反应比 PC 更为激烈一些。

当 TEA 的浓度为 5%时，FEC、CEC、VC 与 TEA 的反应则较为剧烈，产生大量的气泡，这进一步说明了含有活泼官能团的碳酸酯类物质较容易与碱性物质发生化学反应。

2.3 碳酸酯和 Na_2CO_3 溶液的反应

Na_2CO_3 是一种碱性的盐，我们对它与碳酸酯的反应也进行了比较。实验表明，浓度为 1%的 Na_2CO_3 溶液加入到溶剂类碳酸酯中，除 PC 外，其余碳酸酯（EC、DMC、EMC、DEC）混合液均产生微量的气泡。

调高 Na_2CO_3 浓度至 5%时，EMC 与 Na_2CO_3 溶液反应则较剧烈，有大量气泡生成，而 DMC 和 DEC 仍旧反应较弱，只有少量的气泡生成。这进一步说明了无论是强碱还是弱碱溶液，EMC 都比 DMC 或 DEC 更易发生化学反应。

EC 与 5%的 Na_2CO_3 溶液反应也比较剧烈；而 PC 无明显反应，调高 Na_2CO_3 溶液浓度到 10%，PC 才有少量气泡产生，提高到 25%时，PC 反应才相对剧烈。这进一步表明了在碱性环境中，PC 的稳定性更强。

FEC、CEC 与浓度为 5%的 Na_2CO_3 溶液的反应就已经比较剧烈，都有白色沉淀物生成，而 VC 与 5% Na_2CO_3 溶液作用只有少量的气泡产生。当 Na_2CO_3 溶液浓度提高到 15%时，VC 与 Na_2CO_3 的反应才比较剧烈，生成大量白色沉淀，溶液呈黄色，颜色的变化可能是 VC 发生了聚合反应。

从上述结果中可以看出，碳酸酯对碱类物质的稳定性较差，即使是弱碱碳酸钠都能够发生较剧烈的反应。而在锂离子电池中，正极材料如三元材料中往往存在微量残碱，如氧化锂或氧化镍，电解液一直浸泡着这些材料，碳酸酯类溶剂很容易与这些残碱作用导致溶剂分解。在高温下，这一反应更容易进行，其结果表现为电池的产气以及性能的迅速劣化。而一些酸酐类添加剂的运用，正是中和了正极材料中这部分残碱，从而减缓碱对溶剂的分解作

用，提升了电池寿命。

2.4 碳酸酯和无水的碱性物质的反应

将 NaOH、$Ca(OH)_2$、无水 Na_2CO_3 固体加入到干燥的碳酸酯溶剂中，绝大部分碳酸酯在无水的情况下与固体碱性物质基本上无反应。然而，一旦在混合物中再加入水后，混合液中逐渐有气泡产生。如将 NaOH 固体投入到 DMC 中，两者基本上无反应，往混合溶剂中滴加少许的纯水，则出现少量气泡，且随着加水量增多，气泡越多，反应越剧烈。这可能由于无水的情况下，碳酸酯的水解反应不易进行，碱性物质促进水解的作用无法体现出来。

将三乙胺溶剂加入到 VC 中时，混合物也基本上无反应，但在混合溶剂中加入少许的纯水时，反应极其猛烈，产生大量的气泡，放出大量的热（危险性较大）。这可能是三乙胺在水中发生了电离，引发了 VC 的迅速聚合，加剧了化学反应发生的速率。FEC 和 CEC 也具有和 VC 类似的表现，干燥时 FEC 或 CEC 与三乙胺混合观察不到明显反应，但一旦有水加入后即迅速反应。

碳酸酯与碱性物质在缺水的情况下不易反应，但有水的作用迅速反应的特性，很容易给人造成一种碳酸酯稳定性好的假象，存在一定的危险隐患。在用碱溶液处理电解液的废弃物的过程中[8]，务必要注意加入的碱的浓度和速度，防止反应放热导致产生过热下的冲料或超压现象。

3 结　　语

碳酸酯与酸、碱都能够发生反应。FEC、CEC、VC 的反应活性强于常规碳酸酯。与酸反应，PC 活泼性高于 EC，而与碱反应正好相反，EC 活性要高于 PC。线性碳酸酯中，EMC 的活性要明显高于 DMC 和 DEC。水对碱与碳酸酯的反应速度有重要影响，甚至缺少水的情况下两者原本可以发生反应的物质竟然都观察不到反应发生。

参 考 文 献

[1] 徐仲榆，郑洪河. 锂离子蓄电池碳负极/电解液相容性研究进展(I)[J]. 电源技术, 2000, 24(3): 171-177.
XU Zhongyu, ZHENG Honghe. Research progress on compatibility of electrolyte with carbon negative electrode in lithium ion batteries(I)[J]. Chinese Journal of Power Source, 2000, 24(3): 171-177.

[2] 许梦清，左晓希，李伟善，等. 锂离子电池电解液用碳酸酯的电化学行为[J]. 电池工业, 2005, 10(5): 274-284.
XU Mengqing, ZUO Xiaoxi, LI Weishan, et al. Electrochemical behavior of carbonate solvent used in electrolytes for Li-ion batteries[J]. Chinese Battery Industry, 2005, 10(5): 274-284.

[3] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. Journal of the American Chemistry Society, 2013, 135(4): 1167-1176.

[4] 李伟善. 储能锂离子电池关键材料研究进展[J]. 新能源进展, 2013, 1: 95-105.
LI Weishan. Research progresses on materials of lithium ion battery for energy storage[J]. Advances In New & Renewable Energy, 2013, 1: 95-105.

[5] 郭营军，晨辉，其鲁. 锂离子电池电解液研究进展[J]. 物理化学学报, 2007(s1): 80-89.
GUO Yingjun, CHEN Hui, QI Lu. Progress in electrolyte solutions for lithium-ion battery[J]. Acta Phys. Chim. Sin., 2007(s1): 80-89.

[6] ZHANG B L, BRESLOW R. Ester hydrolysis by a catalytic cyclodextrin dimer enzyme mimic with a metallobipyridyl linking group[J]. Journal of the Americal Chemistry Society, 1997, 119(7): 1676-1681.

[7] ZHAN C G, LANDRY D W, ORNSTEIN R L. Reaction pathways and energy barriers for alkaline hydrolysis of carboxylic acid esters in water studied by a hybrid supermolecule-polarizable continuum approach[J]. Journal of the Americal Chemistry Society, 2000, 122(11): 2621-2627.

[8] 丁祥欢，何小永. 一种含六氟磷酸锂的废液的处理方法: 201510781239.1[P]. 2015-11-11.