

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

二氟二草酸硼酸锂对 LiFePO₄/石墨电池高温性能的影响

付茂华¹ 黄可龙^{1,*} 刘素琴¹ 刘建生² 李永坤²¹中南大学化学化工学院, 长沙 410083; ²广州天赐高新材料股份有限公司, 广州 510760

摘要: 研究了二氟二草酸硼酸锂(LiODFB)作为锂盐加入到碳酸丙烯酯(PC)+碳酸乙酯(EC)+碳酸甲乙酯(EMC)(质量比为 1:1:3)混合溶剂中对 LiFePO₄/石墨电池高温(60 °C)循环性能的影响. 用线性扫描伏安法(LSV)测试了电解液的电化学窗口. 通过等离子发射光谱(ICP)和能量散射光谱(EDS)对 LiFePO₄ 材料高温条件下在不同电解液中的稳定性进行了研究; 并用扫描电镜(SEM)和电化学交流阻抗谱(EIS)分析了石墨负极表面的固体电解质相界面(SEI)膜的热稳定性. 结果表明: 一方面 LiODFB 基电解液能抑制 LiFePO₄ 材料在高温条件下 Fe(II)的溶解, 防止溶解的 Fe(II)在石墨上还原, 有效地降低电池阻抗; 另一方面, 在 LiODFB 基电解液中形成的石墨负极表面SEI膜具有更好的热稳定性, 能显著提高 LiFePO₄/石墨电池的高温循环性能.

关键词: 电解液; 二氟二草酸硼酸锂; LiFePO₄/石墨电池; 高温性能; SEI膜

中图分类号: O646

Effect of Lithium Difluoro(oxalato)borate on the High-Temperature Performance of LiFePO₄/Graphite Batteries

FU Mao-Hua¹ HUANG Ke-Long^{1,*} LIU Su-Qin¹ LIU Jian-Sheng² LI Yong-Kun²¹College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;²Guangzhou Tinci Materials Technology Co., Ltd., Guangzhou 510760, P. R. China)

Abstract: The effect of lithium difluoro(oxalato)borate, which was added to the propylene carbonate (PC)+ethylene carbonate (EC)+methyl ethyl carbonate (EMC) (mass ratio 1:1:3) mixed solvent as a lithium salt, on the cyclic performance of LiFePO₄/graphite batteries at high temperature (60 °C) was investigated. Linear sweep voltammetry(LSV) was used to examine the electrochemical stability of the lithium difluoro(oxalato)borate-based electrolyte. Inductively coupled plasma (ICP) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to analyze the stability of the LiFePO₄ cathode in the LiODFB-based electrolyte at high temperature. Scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to analyze the thermal stability of the solid electrolyte interphase (SEI) film formed on the graphite anode. Results showed that the LiODFB-based electrolyte could restrain iron dissolution from LiFePO₄ and prevent the reduction of dissolved iron ions' reducing at the anode's surface which decreased the impedance effectively. On the other hand, the SEI film formed on the graphite surface in the LiODFB-based electrolyte had better thermal stability. The cyclic performance of the LiFePO₄/graphite battery at high temperatures improved dramatically.

Key Words: Electrolyte; Lithium difluoro(oxalato)borate; LiFePO₄/graphite cell; High-temperature performance; SEI film

近几年, LiFePO₄ 由于其价格便宜、安全性能好、无毒、对环境友好、理论容量高达 170 mAh·g⁻¹ 等优

点受到越来越多研究者的关注. 其中绝大部分的研究都是对 LiFePO₄ 材料自身的改性, 通过掺杂等方

Received: June 8, 2009; Revised: July 13, 2009; Published on Web: August 24, 2009.

*Corresponding author. Email: huangcsu@163.com; Tel: +86-731-8879850.

The project was supported by the Production and Research Project of Guangdong Province and Ministry of Education, China (2007A090302034). 广东省教育部产学研结合项目(2007A090302034)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

法来提高其性能^[1-3]. 然而电解液的组成也是制约锂离子电池性能好坏的关键因素之一, 因此通过优化电解液成分来提高锂离子电池性能也是十分有效和可行的. 并且电解液需要与电池体系的特点相适应, 因此电解液配方的设计和研究必须针对不同电池体系展开^[9,10].

二氟二草酸硼酸锂(LiODFB)^[11-13]是一种新型的锂盐. 从分子结构上来看, 该锂盐是由二草酸硼酸锂(LiBOB)和四氟硼酸锂(LiBF₄)的半分子所构成, 因此也就具备 LiBOB 和 LiBF₄ 各自的优点, 比如: 与 LiBOB 一样具有很好的成膜功能; 作为主盐加入电解液中能有效地抑制碳酸丙烯酯(PC)在石墨上共嵌, 防止石墨脱落; 优异的高低温性能等. 同时 LiODFB 也弥补了 LiBOB 和 LiBF₄ 的不足: 在石墨上形成的 SEI 膜更稳定、阻抗更小; 比 LiBOB 粘度更低、润湿性更好、更易溶于线性碳酸酯溶剂中. LiODFB 作为一种新型锂盐, 能够通过一系列复杂的置换反应在石墨负极形成有效、稳定的 SEI 膜, 而之前的研究主要是针对石墨负极入手讨论其对电池性能的影响^[14-16]. 为了进一步探索可以提高 LiFePO₄ 电池高温性能的电解液, 本文通过线性扫描伏安法(LSV)、等离子发射光谱(ICP)、扫描电镜(SEM)、能量散射光谱(EDS)和交流阻抗(EIS)等测试手段, 讨论影响 LiFePO₄/石墨电池高温性能的因素, 并从正、负极两方面综合考察 LiODFB 基电解液对 LiFePO₄/石墨电池高温性能的影响.

1 实验

1.1 电解液的配制及电池制作

实验用电解质盐分别为电池级 LiPF₆ 和 LiODFB, 溶剂为电池级碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC). 溶剂均采用精馏结合分子筛吸附的方法提纯至纯度 99.95%(w, 质量分数). 分析所用气相色谱仪为日本岛津产的 GC-14C. 分别以 1 mol·L⁻¹ LiPF₆ 和 1 mol·L⁻¹ LiODFB 作为锂盐电解质, 加入到 EC+PC+EMC(质量比为 1:1:3)的混合溶剂中, 配制成两组电解液. 配制电解液在充满高纯氩气的手套箱中($w_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-6}$)进行.

1.2 电池性能测试

用 LiFePO₄ 为正极, 锂片为负极组装成 2016 扣式电池, 用武汉蓝电测试 LiFePO₄/Li 半电池高温循环性能. 并用方形电池(型号 053048, 额定容量 400 mAh), 以石墨为负极, LiFePO₄ 为正极, 电解液为 1.1

节中所述两种不同电解液测试 LiFePO₄/石墨电池高温循环性能. 测量仪器为电池程控测试仪 BS-9300R (广州擎天实业有限公司). 温度由高低温控制箱 WD4003(重庆银河试验仪器有限公司)控制. 电池循环在 60 °C 条件下, 以 0.5C 倍率(1C=170 mA·g⁻¹)充电至 3.85 V, 放电至 2.00 V, 循环 100 周.

1.3 电化学性能测试

采用三电极体系作 LSV 测试, 以 Pt 为工作电极, 锂片作辅助电极和参比电极(文中的电位值均相对于 Li/Li⁺ 电极电位), 扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹, 扫描范围从开路电压到 6 V. 电化学交流阻抗测试以石墨极片为工作电极, 锂片作辅助电极和参比电极, 制作成 2016 式扣式电池, 频率范围为 10⁵-10⁻² Hz, 交流信号振幅 5 mV, 所用仪器为 CHI660A. 交流阻抗数据拟合采用 ZView2 分析软件.

1.4 等离子发射光谱(ICP)测试

将等量的 LiFePO₄ 材料浸泡在 1.1 节所述两种电解液中, 置于 60 °C 环境中存放一周后过滤掉 LiFePO₄ 粉末, 对电解液进行等离子发射光谱测试(Thermo Fisher Scientific, 6500, 美国), 比较不同电解液中铁离子的含量.

1.5 表面性质分析

用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(Hitachi, 日本)和其附带能量散射光谱仪观察石墨电极表面形成的 SEI 膜形貌并进行元素分析, 加速电压为 15 kV.

2 结果与讨论

2.1 电解液电化学稳定性

图 1 为 Pt 电极在 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+PC+EMC (质量比 1:1:3)和 1 mol·L⁻¹ LiODFB/EC+PC+EMC (质量比 1:1:3)的电解液体系中的线性扫描伏安曲线. 从图 1 中可以看出, 当电压正向扫描时, LiPF₆ 基电解液和 LiODFB 基电解液开始出现氧化电流的电位分别为 4.4 和 4.5 V, 都高于磷酸铁锂充放电电压(3.5 V). LiPF₆ 基电解液在 4.4 V 出现了较大的电流峰, 而 LiODFB 基的氧化电流在此时上升得很缓慢, 直到 5.5 V 左右才发生强烈的氧化反应. 实验结果说明 LiODFB 基电解液的电化学窗口宽, 适合作为电解质用于锂离子电池电解液中.

2.2 电池循环性能

图 2 为在 60 °C 条件下以 0.5C 倍率充放电的 LiFePO₄/Li 扣式电池放电容量循环稳定性曲线. 从

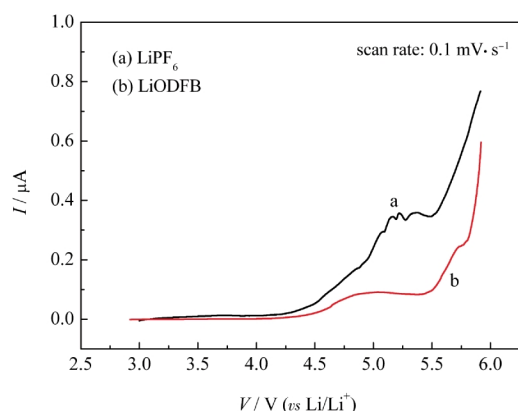


图1 Pt 电极在不同电解液中的线性扫描伏安图
Fig.1 Linear sweep voltammeteries of Pt electrode in different electrolytes

(a) 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+PC+EMC, (b) 1 mol·L⁻¹ LiODFB/EC+PC+EMC (*m_{EC}:m_{PC}:m_{EMC}*=1:1:3)

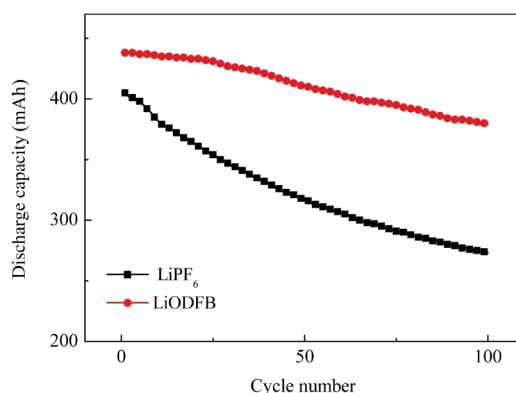


图3 LiFePO₄/石墨电池在 60 °C下循环性能图
Fig.3 Cycling performance of LiFePO₄/graphite cells at 60 °C

图中可以看出,以 LiPF₆ 为电解质的 LiFePO₄/Li 半电池起始容量为 155.5 mAh·g⁻¹,高温循环 100 周后放电容量为 141.7 mAh·g⁻¹,容量保持率为 91.1%。以 LiODFB 为电解质的 LiFePO₄/Li 半电池起始容量为 151.8 mAh·g⁻¹,高温循环 100 周后放电容量为 139.0 mAh·g⁻¹,容量保持率为 91.6%。LiODFB 基半电池的高温循环性能稍优于 LiPF₆ 基半电池,差别并不大。表明 LiODFB 对 LiFePO₄ 材料循环性能没有负面作用,可以作为电解质用于 LiFePO₄ 电池中。

图 3 为在 60 °C 条件下以 0.5C 倍率充放电的 LiFePO₄/石墨电池放电容量循环性能曲线。由图 3 可以看出, LiODFB 基电池循环起始容量为 438.0 mAh·g⁻¹,循环 100 次后放电容量为 380.0 mAh·g⁻¹,容量保持率为 86.7%。而以 LiPF₆ 基电池循环起始容量为 405 mAh·g⁻¹,循环 100 次后放电容量为 273 mAh·g⁻¹,容量保持率为 67.4%。说明 LiODFB 基电池高温循环性能远优于 LiPF₆ 基电池。另外,在

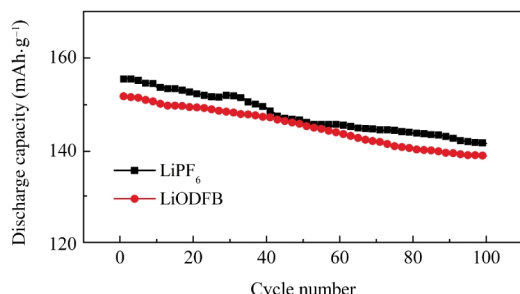


图2 LiFePO₄/Li 半电池在 60 °C下循环性能图
Fig.2 Cycling performance of LiFePO₄/Li half cells at 60 °C

实验过程中发现高温循环后 LiPF₆ 基电池的外观尺寸有明显变化,这可能是由于电解液不稳定,在高温下与正、负极发生反应产生气体;而 LiODFB 基电池的厚度没有太大变化,表明高温下电池的正负极在 LiODFB 基电解液中更加稳定。结果说明 LiODFB 作为锂盐能提高 60 °C 下电池的初始放电容量,循环稳定性也有所提高。

2.3 ICP 测试

为了研究 LiFePO₄ 正极材料高温下在两种不同电解液中的稳定性,将等量 LiFePO₄ 粉末置于两种电解液中,在 60 °C 条件下存放一周,然后将 LiFePO₄ 粉末滤出,用等离子发射光谱进行检测。高温存放一周后溶解在两种电解液中的铁离子含量(*w*, 质量分数)检测结果为,在 LiPF₆ 基电解液中溶解了 16.5×10⁻⁶(*w*) 的铁离子,而在 LiODFB 基电解液中检测到 0.1×10⁻⁶(*w*) 的铁离子。LiPF₆ 在高温下容易发生分解,生成路易斯酸 PF₅,与电解液中的水分子生成 HF,而 HF 会加快 LiFePO₄ 正极材料中的铁离子溶解在电解液中的速度,严重影响材料性能。Amine 等^[17]研究发现 LiBOB 电解液能有效地抑制 LiFePO₄ 正极材料中的铁离子溶解,是因为 LiBOB 分子中没有 F 元素,不会产生 HF。而从检测数据可以推出, LiODFB 基电解液也能很好地抑制铁离子的析出、溶解。这说明了 LiODFB 基电解液中虽然含有 F 元素,但其并不会大量生成 HF,影响正极材料性能,因而能抑制铁离子的溶解。这也说明 LiFePO₄ 材料在 LiODFB 基电解液中有很好的高温稳定性。

2.4 负极表面 SEI 膜形貌观察

将分别含有 LiPF₆ 和 LiODFB 电解液的 LiFePO₄/石墨电池进行 5 周常温(25 °C)循环和 30 周

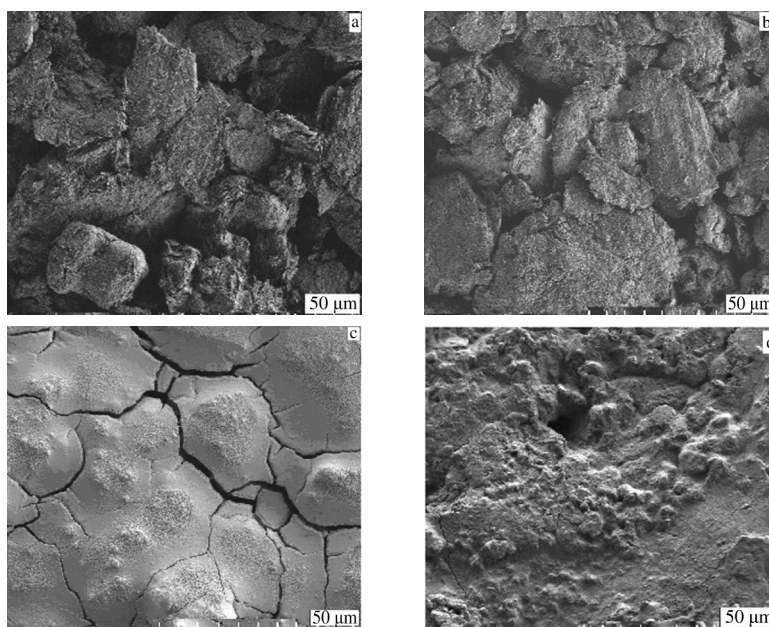


图4 石墨电极的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of the graphite electrodes

cycling in LiPF_6 -based electrolyte at (a) 25 °C and (c) 60 °C, cycling in LiODFB -based electrolyte at (b) 25 °C and (d) 60 °C

高温(60 °C)循环,然后在手套箱中将石墨极片拆下,用溶剂碳酸二甲酯(DMC,易挥发)清洗,除去电极表面残留电解液,真空干燥 5 h 后,进行 SEM 观察.石墨电极在两种电解液中常温循环后的形貌如图 4(a, b)所示,由图对比可以看出,在 LiPF_6 基电解液中循环后的石墨电极表面较粗糙,在电极表面覆盖膜并不明显;而石墨电极在 LiODFB 基电解液中循环后,能明显看到电极表面被一层膜覆盖,并且所形成的 SEI 膜更致密、平滑.

电池在 LiPF_6 基电解液中高温循环 30 周后,可以直接看到石墨电极表面有大量类似铁锈的黄色固体,而在 LiODFB 基电解液中高温循环后的石墨电极却没有.通过 SEM 观察,如图 4(c, d)所示,当电极在高温条件下循环 30 周后,电极表面覆盖物明显变厚,在 LiPF_6 基电解液中高温循环的石墨电极表面出现了裂痕,而在 LiODFB 基电解液中循环的石墨电极表面保持得较完整.结果表明在 LiODFB 中生成的 SEI 膜更致密、热稳定性更好.

2.5 石墨电极能谱图

LiFePO_4 /石墨电池在 LiPF_6 基和 LiODFB 基电解液中高温循环后取出的石墨电极表面 EDS 测试结果列于图 5 中.由图对比可知,在 6.39 keV 处图 5a 比图 5b 多出来一个铁元素.这是因为 LiFePO_4 电极在 LiPF_6 基电解液中高温循环后溶解析出大量的 Fe(II) ,游离在电解液中的 Fe(II) 在石墨电极上被

还原^[13].

2.6 EIS 分析

为了进一步分析影响 LiFePO_4 /石墨电池高温循环性能的因素,测试了两组分别含有 LiPF_6 和 LiODFB 的不同电解液的石墨扣式电池的电化学交流阻抗,考察两种电解液对高温循环后 SEI 膜阻抗的影响.每组 EIS 测试含有三个不同状态的电池,

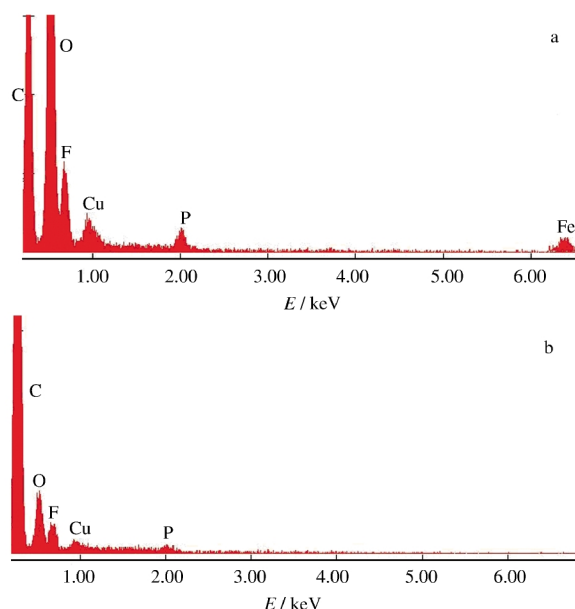


图5 石墨电极表面 EDS 分析

Fig.5 EDS analyses of graphite electrode surface cycling in LiPF_6 -based (a) and LiODFB -based (b) electrolytes at 60 °C

分别为: (A) 在室温下循环 5 周后的石墨/Li 半电池; (B) 在 60 °C 条件下循环 30 周的石墨/Li 半电池; (C) 将在 60 °C 条件下循环 30 周的 LiFePO₄/石墨电池拆开, 取出石墨负极, 所制成的石墨/Li 半电池. 所有石墨电极都在 0.1 V, 满电荷状态下进行测试. 图 6 为 LiPF₆ 基电池和 LiODFB 基电池的 Nyquist 谱图. 谱线由两个半圆和一条斜线组成, 高频由一个半圆组成, 对应于在石墨表面形成的 SEI 膜的电化学反应行为; 中频对应锂离子通过活性物质界面的电荷传递电阻和双电层电容; 在低频由一条斜线组成, 代表锂离子在固相中的迁移过程^[18-20]. 拟合结果如表 1 所示.

由表 1 结果可以看出, 常温循环后的 LiPF₆ 基和 LiODFB 基石墨/Li 半电池的膜阻抗值分别为 34.89 和 40.10 Ω, 说明在 LiODFB 基电解液中所形成的 SEI 膜更为致密. 60 °C 循环后的 LiPF₆ 基和 LiODFB 基石墨/Li 半电池的膜阻抗值都有所增大, 分别为 83.99 和 68.91 Ω, 且 LiPF₆ 基半电池阻抗增大得更快, 因为 LiPF₆ 基电解液在石墨表面形成的 SEI 膜热稳定性差, 在高温环境下 PF₆⁻ 及其产物 PF₅ 与溶剂分子生成 HF, HF 又与负极 SEI 膜的主要成分 ROCO₂Li、Li₂O、ROLi 等反应生成 Li₂CO₃ 和 LiF, 严重阻碍锂离子在石墨上的迁移, 使得 SEI 膜阻抗

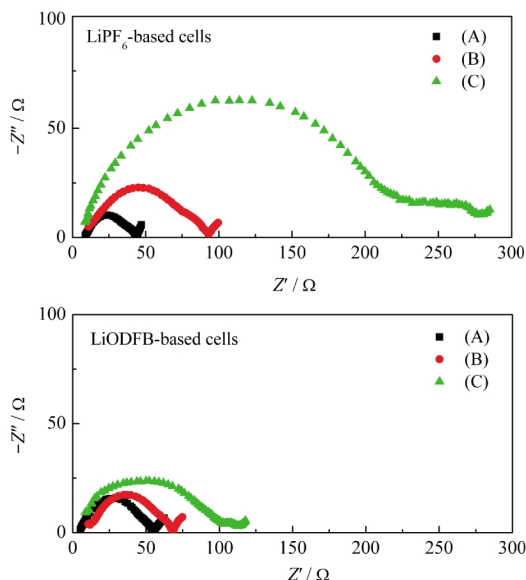


图 6 石墨电极的 EIS 图谱
Fig.6 Electrochemical impedance spectra of graphite electrodes

(A) graphite/Li cells after cycling at 25 °C; (B) graphite/Li cells after cycling at 60 °C; (C) graphite/Li cells (graphite was disassembled from LiFePO₄/graphite cells after cycling at 60 °C)

表 1 交流阻抗拟合元件值
Table 1 Values of the elements of EIS

Sample	Lithium salt	R _{SEI} /Ω
A	LiPF ₆	34.89
	LiODFB	40.10
B	LiPF ₆	83.99
	LiODFB	68.91
C	LiPF ₆	215.70
	LiODFB	102.70

(A) graphite/Li half cells after cycling at 25 °C; (B) graphite/Li half cells after cycling at 60 °C; (C) graphite/Li half cells (the graphite electrode disassembled from LiFePO₄/graphite cells after cycling at 60 °C)

增大. 说明在 LiODFB 基电解液中所形成的 SEI 膜热稳定性更好. 将 LiFePO₄/石墨电池在 60 °C 条件下循环后所取出石墨负极, 所测试得到的 LiPF₆ 基和 LiODFB 基石墨/Li 半电池的膜阻抗值分别为 215.70 和 102.70 Ω. 与直接高温循环的石墨/Li 半电池的阻抗相比, 从高温循环后的 LiFePO₄/石墨电池中取出的石墨电极阻抗明显增大. 结合 EDS 数据结果分析可知, 含有 LiPF₆ 基电解液的 LiFePO₄/石墨全电池高温循环后, 溶解的铁离子迁移到石墨表面发生还原, 引起 SEI 膜阻抗剧烈增大^[17]. 而 LiODFB 基电池阻抗增加幅度很小, 说明几乎没有铁离子在石墨表面还原, 与 EDS 结果吻合. 从以上数据对比可知, 影响 LiFePO₄/石墨电池高温性能的原因有两个, 一是石墨表面所形成的 SEI 膜在高温下不稳定, 二是从 LiFePO₄ 材料中析出的铁离子在石墨上发生催化还原, 破坏 SEI 膜, 并且后者对电池性能影响更大. 通过实验数据可以推出, LiODFB 基电解液能生成致密、稳定的 SEI 膜, 并能抑制铁离子溶出、迁移到石墨负极表面, 使得 LiFePO₄/石墨电池的高温循环性能得到提高.

3 结论

使用 LiODFB 作为锂盐加入到电解液中对 LiFePO₄/Li 电池没有负面影响, 且能显著提高 LiFePO₄/石墨电池的高温循环性能. ICP 和 EDS 数据结果表明, LiODFB 基电解液能有效地抑制 LiFePO₄ 在高温条件下铁离子的析出, 保证了正极材料在高温条件下的稳定性, 并能防止铁离子迁移到石墨负极表面. SEM 结果表明, LiODFB 基电解液中在石墨负极表面形成的 SEI 膜更致密、更稳定. 根据 EIS 结果分析可知, 一方面在 LiODFB 基电解液中形成的 SEI 膜热稳定性更好; 另一方面,

LiODFB 基电解液能抑制铁离子在负极上还原, 有利于降低 SEI 膜阻抗, 从而提高 LiFePO₄/石墨电池的高温循环性能.

References

- 1 Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**: 1188
- 2 Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J. F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M. *J. Power Sources*, **2001**, **97-98**: 503
- 3 Burba, C. M.; Frech, R. *J. Power Sources*, **2007**, **172**: 870
- 4 Hanai, K.; Maruyama, T.; Imanishi, N.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. *J. Power Sources*, **2008**, **178**: 789
- 5 Wilcox, J. D.; Doeff, M. M.; Marcinek, M.; Kostecki, R. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, **154**: A389
- 6 Liu, H.; Cao, Q.; Fu, L. J.; Li, C.; Wu, Y. P.; Wu, H. Q. *Electrochem. Commun.*, **2006**, **8**: 1553
- 7 Guerfi, A.; Kaneko, M.; Petitclerc, M.; Mori, M.; Zaghib, K. *J. Power Sources*, **2007**, **163**: 1047
- 8 Thorat, I. V.; Mathur, V.; Harb, J. N.; Wheeler, D. R. *J. Power Sources*, **2006**, **162**: 673
- 9 Guo, Y. J.; Chen, H.; Qi, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 80 [郭营军, 晨 辉, 其 鲁. 物理化学学报, **2007**, **23**: 80]
- 10 Xiao, A.; Yang, L.; Lucht, B. L. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**, **10**: A241
- 11 Zhang, S. S. *Electrochem. Commun.*, **2006**, **8**: 1423
- 12 Chen, Z. H.; Liu, J.; Amine, K. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**, **10**: A45
- 13 Abraham, D. P.; Furczon, M. M.; Kang, S. H.; Dees, D. W.; Jansen, A. N. *J. Power Sources*, **2008**, **180**: 612
- 14 Liu, J.; Chen, Z. H.; Busking, S.; Amine, K. *Electrochem. Commun.*, **2007**, **9**: 475
- 15 Zhang, S. S. *J. Power Sources*, **2007**, **163**: 713
- 16 Chen, Z. H.; Qin, Y.; Amine, K. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2009**, **12**: A69
- 17 Amine, K.; Liu, J.; Belharouak, I. *Electrochem. Commun.*, **2005**, **7**: 669
- 18 Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 4630
- 19 Funabiki, A.; Inaba, M.; Ogumi, Z.; Yuasa, S.; Otsuji, J.; Tasaka, A. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 172
- 20 Nakahara, H.; Yoon, S. Y.; Nutt, S. *J. Power Sources*, **2006**, **158**: 6