

新型锂离子电池电解液添加剂的合成与应用

郭梦雅¹, 宗成星¹, 艾淑娟¹, 付凤至¹, 王 琪¹,
刘 靖¹, 孙冬兰², 郭艳玲², 郭也平³

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学理学院, 天津 300457;
3. 杭州金色能源科技有限公司, 杭州 311400)

摘要 设计并合成了一系列基于苯环和环状碳酸酯的有机分子——双(2,3-环碳酸甘油酯)对苯二甲酸酯、三(2,3-环碳酸甘油酯)均苯三甲酸酯和四(2,3-环碳酸甘油酯)均苯四甲酸酯, 采用倍率测试、恒流充放电测试、交流阻抗测试和扫描电子显微镜测试等手段研究了这些添加剂对锂离子电池性能的影响. 通过对循环20周前后球化石墨电极形貌的对比, 发现含均苯四甲酸酯和均苯三甲酸酯的电解液球化石墨电极表面相对于空白电解液可形成一层致密而稳定的固体电解质中间相膜(SEI), 从而优化电极-电解液的界面性能, 且电池电阻增加较小; 在测试电池的倍率性能时发现, 均苯四甲酸酯的加入可以改善电池的倍率性能, 而对苯二甲酸酯的加入则未能改善电池的循环性能.

关键词 电解液添加剂; 环碳酸甘油酯衍生物; 锂离子电池; 固体电解质中间相膜

中图分类号 O646 **文献标志码** A

随着网络信息的迅速发展, 移动设备在人们的生活中变得越来越重要. 尤其进入21世纪以来, 科学技术在各个领域的发展更加迅速, 人们对化学电源的性能提出了更高的要求^[1~3]: 如集成电路的发展要求化学电源必须小型化; 电子器械、医疗器械和家用电器的普及不仅要求化学电源体积小, 还要求能量密度高、储存性能好^[4,5]. 在此情况下, 研究大电流、高电压、高能量密度的锂离子电池显得尤为重要. 锂离子电池的能量密度由电池容量和充放电电压决定, 因此为了提高电池的能量密度, 需要使用高电压的电池材料体系. 高电压电解液的研究方向主要有以下两个方面: (1) 改善有机溶剂本身的耐氧化性; (2) 加入功能性添加剂^[6,7]. 研究发现, 氟代碳酸酯溶剂^[8]更加适合高压锂离子电池, 此外, 室温离子液体^[9]和砜类^[10]也常被用作高电压锂离子电池电解液的溶剂. 研究还发现, 使用纯砜基电解液的锂离子电池虽然具有较高的稳定电位, 但循环性能较差, 加入碳酸亚乙烯酯(VC)添加剂可改善电池循环性能^[11]. 通常情况下, 电解液添加剂只需少量加入(一般体积分数不超过5%)就能显著提高锂离子电池的循环性能和使用寿命. 现已发现CO₂^[12,13]、SO₂^[13,14]、碳酸锂(Li₂CO₃)^[15]、二草酸硼酸锂(LiBOB)^[16]、VC^[17,18]、苯甲醚^[19]和12-冠-4醚^[20]等大量添加剂. 近几年研究发现, 将5%~20%(质量分数)氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加到碳酸乙烯酯(EC)-碳酸二乙酯(DEC)(质量比1:1%)的电解液中不仅可以在负极表面形成一层薄而均匀并具有较低离子迁移阻力的固体电解质中间相膜(SEI), 而且可以提高全电池的首次循环性能和容量^[21].

商业化的锂电池电解液多选择线状碳酸酯[碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲基乙基酯(EMC)等]和环状碳酸酯[碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)等]非水有机溶剂. 这些有机溶剂对SEI膜有重要的作用. 由于单一的有机溶剂在性能上很难达到实际要求, 目前多使用线型和环型碳酸酯的混合溶剂^[22~26]. 本课题组^[27,28]开展了兼具线型和环型碳酸酯的双(2,3-环碳酸甘油酯)草酸酯、双(2,3-环碳酸甘油酯)丁二酸酯和三(2,3-环碳酸甘油酯)硼酸酯的合成工作, 并对其电化学性能进行

收稿日期: 2016-12-21. 网络出版日期: 2017-09-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21373150)资助.

联系人简介: 刘 靖, 男, 博士, 副教授, 主要从事锂离子电池电解液研究. E-mail: jingliu@tust.edu.cn

孙冬兰, 女, 博士, 教授, 主要从事新能源电池电解质材料研究. E-mail: sundonglan@tust.edu.cn

了研究. 结果表明, 这 3 种添加剂均能对电池性能产生积极影响, 这主要是由于在石墨电极表面形成的稳定且具有保护性的 SEI 膜可以抑制电解质分解并有效防止石墨电极被破坏. 本文采用 2,3-环碳酸甘油酯分别与对苯二甲酰氯、1,3,5-均苯三甲酰氯和 1,2,4,5-均苯四甲酰氯酯化反应, 合成了双(2,3-环碳酸甘油酯)对苯二甲酸酯(简称为对苯二甲酸酯, TABE), 三(2,3-环碳酸甘油酯)均苯三甲酸酯(简称为均苯三甲酸酯, BATE1)和四(2,3-环碳酸甘油酯)均苯四甲酸酯(简称为均苯四甲酸酯, BATE2), 分子结构见图 1, 并将这 3 种碳酸酯衍生物作为锂离子电池电解液添加剂进行了研究, 探讨了苯环上线型和环型碳酸酯的取代个数对锂离子电池性能的影响.

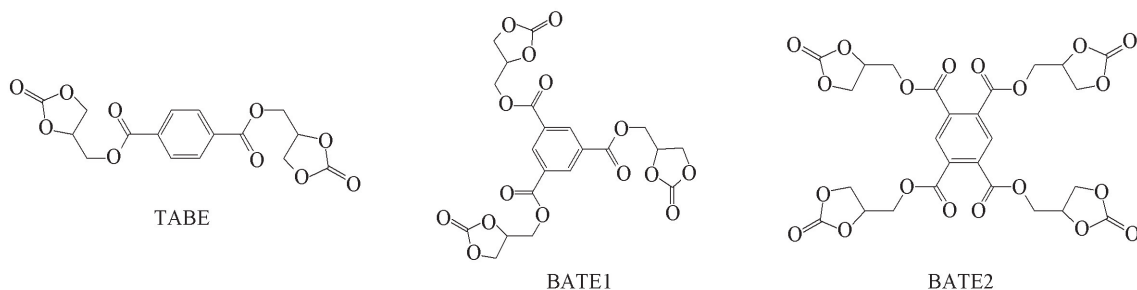


Fig.1 Molecular structures of three kinds of compounds

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对苯二甲酰氯(纯度 99%)和 1,3,5-均苯三甲酰氯(纯度 998%), 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 四氢呋喃(分析纯), 天津市化学试剂供销中心; 二氯甲烷(分析纯), 天津市富起化工有限公司; 丙酮(分析纯), 天津市化学试剂一厂; 氩气(纯度 99.999%), 惠州市惠阳华隆工业气体有限公司; 铝箔(电池级), 广东嘉元科技股份有限公司; 电解液[1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比 1:1)], 广州天赐高新材料股份有限公司; 球化石墨(电池级), 江门市荣炭电子材料公司; 聚偏二氟乙烯(电池级), 亚什兰集团公司; 导电石墨和中间相炭微球(MBMC)(电池级), 上海汇平化工有限公司.

VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司); AV300 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); 5V5mA 高精度电池性能测试系统(深圳市新威尔电子有限公司), 放电截止电压 0.005 V, 充电截止电压 2.000 V, 充放电电流强度为 0.1C; IM6e 电化学工作站(德国 Zahner 公司), 测试频率范围 10 kHz~100 mHz, 振动电压 5 mV, 从高频到低频扫描; KYKY-EM3200A 扫描电子显微镜(北京中科科仪股份有限公司).

1.2 实验过程

1.2.1 双(2,3-环碳酸甘油酯)对苯二甲酸酯的合成 将碳酸甘油酯(碳酸甘油酯的具体合成方法参照文献[28])和对苯二甲酰氯(摩尔比为 2:1)以无水四氢呋喃作溶剂, 在 0 °C 且氮气保护的条件下反应 4 h, 生成双(2,3-环碳酸甘油酯)对苯二甲酸酯粗产物, 粗产物在二氯甲烷溶剂中重结晶得到纯净产物, 产率 30.6%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6), δ : 8.12~8.03(m, 4H), 5.25~5.16(m, 2H), 4.70~4.58(m, 4H), 4.58~4.43(m, 4H). FTIR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3060, 2945, 1722, 1130.

1.2.2 三(2,3-环碳酸甘油酯)均苯三甲酸酯的合成 将碳酸甘油酯和 1,3,5-均苯三甲酰氯(摩尔比为 3.5:1)以无水丙酮作溶剂, 在 0 °C 且氮气保护条件下反应 12 h, 生成三(2,3-环碳酸甘油酯)均苯三甲酸酯粗产物, 粗产物在蒸馏水中多次洗涤得到纯净产物, 产率 74.95%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6), δ : 8.74~8.62(s, 3H), 5.22(dd, $J=7.8, 5.2$ Hz, 3H), 4.84~4.62(m, 6H), 4.62~4.42(m, 6H). FTIR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3084, 2924, 1735, 1164, 1091.

1.2.3 四(2,3-环碳酸甘油酯)均苯四甲酸酯的合成 将碳酸甘油酯和 1,2,4,5-均苯四甲酰氯(参照文献[30]方法合成)(摩尔比为 5:1)以无水丙酮作溶剂, 在 0 °C 且氮气保护的条件下反应 12 h, 生成四(2,3-环碳酸甘油酯)均苯四甲酸酯粗产物, 粗产物在二氯甲烷溶剂中重结晶得到纯净产物, 产率

25.46%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6), δ : 8.17(s, 2H), 5.21~5.09(m, 4H), 4.61(dd, $J=15.0$, 5.7 Hz, 8H), 4.54~4.42(m, 8H). FTIR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3042, 2937, 1732, 1170, 1105.

1.2.4 电解液的制备 采用 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比 1:1) 作为基础电解液体系, 根据添加剂在该电解液中的溶解度, 确定添加剂的加入量质量分数分别为 0.5%, 0.7% 和 1.0%. 移取一定量的基础电解液并称取相应质量的添加剂于试剂瓶中, 充分摇匀使其溶解完全, 放置备用. 所有电解液的配制过程均在氩气(Ar)氛围 Super1220/750/900 超级净化手套箱[米开罗(中国)有限公司, $\text{O}_2 < 1.43 \text{ mg/m}^3$, $\text{H}_2\text{O} < 0.80 \text{ mg/m}^3$]中进行.

1.2.5 电池的组装 将质量比为 90:5:5 的干燥球化石墨、聚偏二氟乙烯和导电石墨置于玛瑙研钵中, 加入适量的分散剂 *N*-甲基吡咯烷酮并研磨均匀, 得浆料; 将浆料均匀涂敷在铜箔上, 于 100 °C 真空中干燥 12 h 后在室温(25 °C)下压实, 得极片; 将极片剪成直径为 13 mm 的圆片制成电极, 以锂箔为对电极, AC-1681 型聚烯烃膜(旭化成株式会社)为隔膜, 制作成 CR2025 扣式半电池, 电池组装在手套箱中进行.

2 结果与讨论

2.1 添加剂浓度对锂离子电池性能的影响

研究了电解液添加剂对苯二甲酸酯、均苯三甲酸酯和均苯四甲酸酯在加入量分别为 0.5%, 0.7%, 1.0% 时对锂离子电池性能的影响. 通过测试发现, 3 种电解液添加剂均在加入量为 0.7% 时表现出较好的电化学性能. 下面以不同浓度的均苯四甲酸酯对锂离子电池倍率性能的影响为例做介绍.

以均苯四甲酸酯作为电解液添加剂, 对空白电解液及含 0.5%, 0.7% 和 1.0% 添加剂电解液下的 Li/MCMB 半电池进行倍率性能测试, 结果如图 2 所示. 可见, 所有电池的放电容量均随倍率的增大而减小, 且倍率越大放电容量衰减越快; 添加剂的加入量为 0, 0.5% 和 0.7% 的电解液的倍率性能曲线十分接近, 其中均苯四甲酸酯加入量为 0.7% 时的放电容量稍高些, 空白电解液的次之, 均苯四甲酸酯加入量为 0.5% 时稍低些; 当均苯四甲酸酯加入量增至 1.0% 时, 放电容量下降十分明显, 且容量衰减也很快. 可见, 均苯四甲酸酯的加入量对电池倍率性能有很大影响, 控制其加入量为 0.7% 左右时可对电池性能产生积极作用.

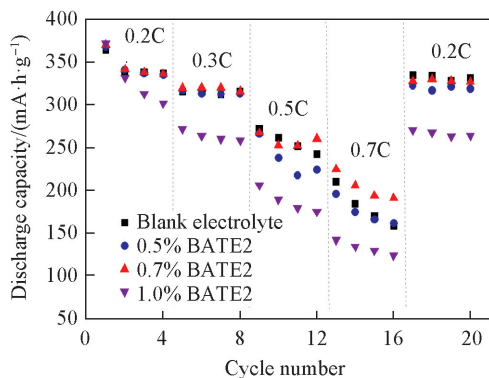


Fig.2 Rate capability of lithium ion batteries with different concentrations of electrolyte additive

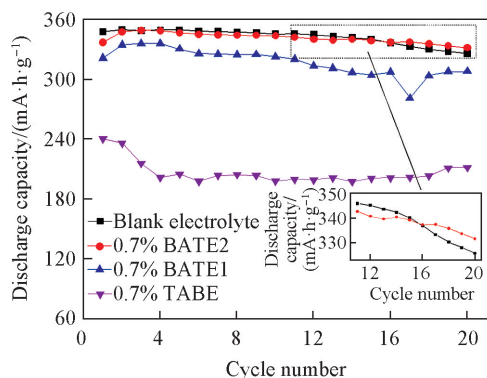


Fig.3 Cycling performance of lithium ion batteries with different electrolyte additives

2.2 不同添加剂对锂离子电池性能的影响

2.2.1 对锂离子电池循环性能的影响 循环性能是衡量二次锂离子电池性能的重要指标之一, 直接影响电池的使用寿命. 图 3 给出了以 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比 1:1) 作为基础电解液体系, 加入质量分数为 0.7% 的对苯二甲酸酯、均苯三甲酸酯和均苯四甲酸酯时锂半电池的循环曲线. 从图 3 可以看出, 无添加剂时, 电池的首次放电比容量为 347.8 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 循环 20 周后, 其放电比容量衰减至 325.8 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 容量保持率为 93.7%, 循环 15 周后, 放电容量出现较快衰减. 当在电解液中分别添加 0.7% 的对苯二甲酸酯、均苯三甲酸酯和均苯四甲酸酯时, 电池的首次放电比容量均减小, 这是由于首周循

环形成 SEI 膜要消耗部分的锂, 即消耗部分的电池容量导致的^[31]. 如果形成的 SEI 膜不稳定, 负极材料膨胀会导致其破损并重新形成, 这就会导致容量逐渐衰减. 但均苯四甲酸酯加入后其放电容量随充电次数的增多趋于平稳, 尤其循环 16 周后, 空白电解液中的放电比容量明显低于含均苯四甲酸酯的电解液. 说明石墨负极形成的电解液保护膜相对稳定, 能够阻止电解液-电极间进一步反应, 即均苯四甲酸酯作为电解液添加剂能够提高电池的循环寿命. 相对而言, 均苯三甲酸酯和对苯二甲酸酯的加入使电池的放电容量随循环次数的变化出现一定波动, 这可能是由电池的性能降低或者由于测试环境不稳定引起的, 也可能与添加剂的黏度有关^[32].

2.2.2 对锂离子电池循环效率的影响 电池的恒流充放电循环效率-循环次数曲线如图 4 所示. 由图 4 可知, 无添加剂时, 电池的初始循环效率为 90.9%, 第 2 周的循环效率为 98.5%, 前 20 周平均循环效率为 99.1%. 当在电解液中分别添加 0.7% 的对苯二甲酸酯、均苯三甲酸酯和均苯四甲酸酯后, 电池的初始循环效率分别为 85.5%, 89.5%, 90.7%, 第 2 周的循环效率分别为 99.3%, 98.6%, 99.2%, 前 20 周的平均循环效率分别为 99.8%, 99.2%, 99.6%. 含添加剂的电池初始循环效率低于空白电池, 这可能是添加剂在球化石墨负极上较早地还原并形成一层厚厚的钝化保护膜, 阻碍了 Li^+ 的顺利迁移, 导致初始循环效率较低. 但从第 2 周开始出现较高的充放电循环效率和较高的平均循环效率, 说明添加剂的加入对电解液与电极的兼容性没有不利影响.

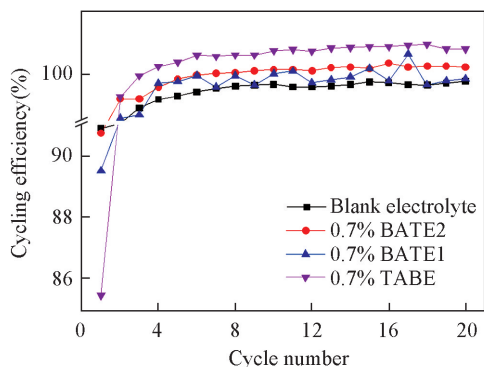


Fig.4 Cycling efficiency of lithium ion battery with different electrolyte additives

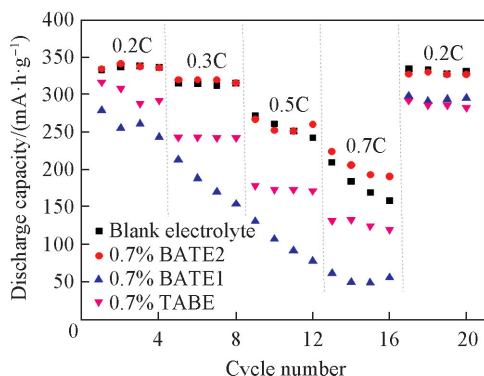


Fig.5 Rate capability of lithium ion batteries with different electrolyte additives

2.2.3 对锂离子电池倍率性能的影响 目前, 通过对电池进行高倍率放电测定放电容量来研究其倍率性能已成为电池性能评价中的一项重要指标. 在不同电解液下测得的倍率性能曲线如图 5 所示. 可见, 所有电池的放电容量均随倍率的增大而减小, 且倍率越大放电容量衰减越快. 当充放电倍率达到 0.7C 时, 以 0.7% 均苯四甲酸酯作添加剂的体系放电容量达到 $191.2 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 比不含添加剂的体系高出 $31.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. 然而含有均苯三甲酸酯和对苯二甲酸酯的体系放电容量始终显著低于空白电解液体系, 其中含均苯三甲酸酯的体系最为明显. 这可能是因为在含均苯四甲酸酯的电解液在石墨电极表面形成一层致密而稳定的 SEI 膜, 阻止了电解液与电极间的进一步反应, 从而具有较高的放电容量. 从图中整体趋势来看, 均苯四甲酸酯加入后电池的放电容量从第 11 个循环即 0.7C 倍率时开始高于不含添加剂的电解液, 说明在 0.7C 的高倍率下均苯四甲酸酯的加入可以改善电池的倍率性能. 此外, 电池的放电容量恢复良好, 可以再次使用 0.2C 倍率下的电流密度进行恒流充放电测试^[33]. 相比之下, 含均苯三甲酸酯和对苯二甲酸酯的电解液放电容量衰减速度明显大于不含添加剂的电解液, 尤其添加剂均苯三甲酸酯的加入使电池的放电容量成直线下降, 未能对电池倍率性能产生积极影响.

2.2.4 对锂离子电池阻抗的影响 为进一步研究添加剂对电池循环性能的影响机理, 对电池阻抗进行了测试. 图 6(A) 为恒流充放电循环 2 周后的交流阻抗曲线. 可以看出, 除了含有对苯二甲酸酯的电解液曲线, 其它含不同电解液电池的交流阻抗曲线表现出相似的阻抗行为: 在高频到中频区域有一个半圆, 反映了 SEI 膜的界面阻抗和电荷转移阻力, 半圆的直径与电荷转移阻力相关, 半圆直径越小, 电荷转移阻力越小且导电率越高^[34]. 低频区的斜线部分反映了在电极材料中离子扩散过程所产生的瓦尔堡

阻抗^[35]。从图 6(A)中可以看出,高频区半圆的圆心并不在 x 轴上,而是落在 x 轴的下方,形成了一个压扁的半圆,产生了半圆旋转现象.这可能是因为电极/电解液界面不均匀造成的,比如电极表面粗糙引起双电层电容的变化和电场不均匀.加入添加剂均苯四甲酸酯和均苯三甲酸酯后,电池的阻抗没有明显变化,但加入对苯二甲酸酯后,电池的初始电阻明显变大,说明对苯二甲酸酯对电池内阻有负面影响.循环 20 周后[图 6(B)],高频区半圆的半径相对于循环 2 周后整体变大,说明极化内阻变大,但加入均苯四甲酸酯和均苯三甲酸酯的电池比不含添加剂的电池增加得小,低频区含有添加剂的电池的扩散直线斜率略小于不含添加剂的,说明添加剂的加入有助于锂离子扩散^[36].通过交流阻抗测试发现,均苯四甲酸酯和均苯三甲酸酯的加入可以阻碍电池内阻的增加,但是对苯二甲酸酯的加入对电池内阻有负面影响.

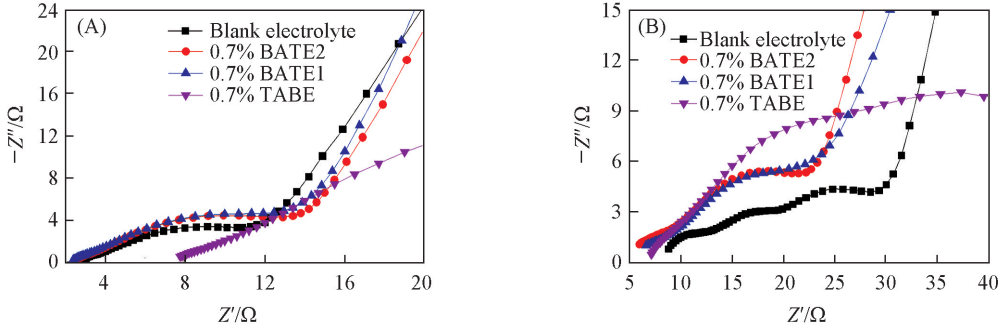


Fig.6 AC impedance curves of lithium ion batteries with different electrolyte additives

(A) After 2 cycles; (B) after 20 cycles.

2.2.5 对锂离子电池电极表面形貌的影响 为了进一步验证不同添加剂对球化石墨的影响,采用扫描电子显微镜(SEM)对循环 20 周后石墨电极的形貌进行了观察,如图 7 所示.未经循环的新鲜电极表面比较粗糙,石墨颗粒间有少量黏结剂与导电剂[图 7(A)].图 7(B)是不含添加剂的电解液循环 20 周后的石墨电极表面的 SEM 照片.图 7(C)~(E)分别是含 7%对苯二甲酸酯、均苯三甲酸酯和均苯四甲酸酯的电解液循环 20 周后石墨电极表面的 SEM 照片.对比图片可以看到,不含添加剂的电解液循环 20 周后石墨电极表面较光滑,未观察到石墨颗粒,被一层厚厚的 SEI 膜覆盖^[37],但形成的 SEI 膜欠佳.图 7(C)~(E)显示石墨表面有局部的薄片剥离,颗粒的粗糙度有所降低,颗粒表面变得较光滑,均有 SEI 膜生成.与图 7(B)相比,图 7(E)表面形成的 SEI 膜均匀密致,图 7(D)表面形成的 SEI 膜虽比图 7(B)表面薄很多,但还是比图 7(E)表面形成的 SEI 膜要厚一些.在电池中,SEI 膜越厚,锂离子的传导路径就越长,从而使电池内阻增大.这也和交流阻抗测试所得的结果一致.此外,SEI 膜能有效防止溶剂分子的共嵌入,避免溶剂分子对电极材料造成破坏,对负极材料产生保护作用,增加电极的循环性能和使用寿命.图 7(C)形成的 SEI 膜太薄且不均匀,未完全覆盖石墨电极表面,无法对电极材料起到保护作用.因此,均苯四甲酸酯和均苯三甲酸酯能够改善石墨电极的表面形貌,对电极-电解液的界

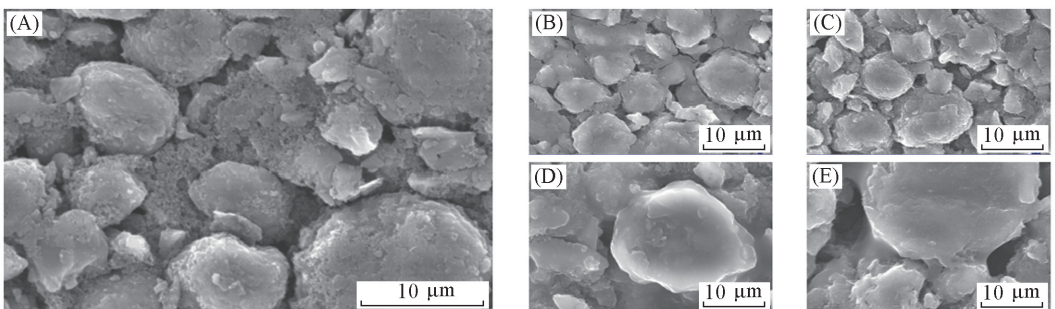


Fig.7 SEM images of graphite electrode with different electrolyte additives for lithium ion battery

(A) Electrode before cycling; (B) electrode with blank electrolyte after 20 cycles; (C) electrode with 0.7% TABE after 20 cycles; (D) electrode with 0.7% BATE1 after 20 cycles; (E) electrode with 0.7% BATE2 after 20 cycles.

面性能产生积极影响,对苯二甲酸酯则未起到保护电极的作用。

3 结 论

设计合成了3种基于苯环和环状碳酸酯的有机分子.通过对3种添加剂的研究发现,双(2,3-环碳酸甘油酯)对苯二甲酸酯和三(2,3-环碳酸甘油酯)均苯三甲酸酯作为电解液添加剂未能对电池产生积极影响,而四(2,3-环碳酸甘油酯)均苯四甲酸酯作为电解液添加剂可在石墨表面形成一层致密均匀的SEI膜,有效地保护电极材料,改善电池的循环稳定性,明显提高电池的循环效率.这可能得益于苯环上的4个碳酸甘油酯基团和苯环能有效改善电解液与球化石墨之间的界面,并形成致密的保护性SEI膜,限制添加剂和有机溶剂嵌入到球化石墨负极中,从而提高电池性能。

参 考 文 献

- [1] Armand M., Tarascon J. M., *Nature*, **2008**, 451(7), 652—658
- [2] He X. G., Yang G. L., Sun L. Q., Xie H. M., Wang R. S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(11), 2148—2152(和兴广, 杨桂玲, 孙立群, 谢海明, 王荣顺. 高等学校化学学报, **2010**, 31(11), 2148—2152)
- [3] Qiu C. G., Liu L. N., Du F., Yang X., Wang C. Z., Chen G., Wei Y. J., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2015**, 31(2), 270—275
- [4] Chen J., Tao Z. L., Gou X. L., *Chemical Power Sources*, Chemical Industry Press, Beijing, **2005**, 46—50(陈军, 陶占良, 苟兴龙. 化学电源, 北京: 化学工业出版社, **2005**, 46—50)
- [5] Xie M., Wang K. K., Chen R. J., Li L., Wu F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2015**, 31(3), 443—446
- [6] Ren Y., Wen Y., Lian F., Qiu W. H., *Chemistry*, **2015**, 78(2), 107—112(任岩, 文焱, 连芳, 仇卫华. 化学通报, **2015**, 78(2), 107—112)
- [7] Yu J. Y., Qian Z. H., Zhao M., Wang Y. J., Niu L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2013**, 29(2), 374—378
- [8] Sharabi R., Markevich E., Fridman K., Gershinsky G., Salitra G., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M. A., Schall N., Bruening C., *Electrochem. Commun.*, **2013**, 28(1), 20—23
- [9] Luo X. W., *The Synthesis and Application of Electrolyte Containing Tetrafluoroborate Ionic Liquid for Lithium Ion Batteries*, Shandong University of Technology, Zibo, **2015**(罗兴武. 四氟硼酸离子液体的制备及作为锂离子电池电解液的应用, 淄博: 山东理工大学, **2015**)
- [10] Eom J. Y., Jung I. H., Lee J. H., *J. Power Sources*, **2011**, 196(22), 9810—9814
- [11] Yang X. L., Wang Y., Cao H. K., Xu X. M., *Chin. J. Power Sources*, **2012**, 36(8), 1235—1238(杨续来, 汪洋, 曹贺坤, 徐小明. 电源技术, **2012**, 36(8), 1235—1238)
- [12] Aurbach D., Chusid O., Carmeli Y., Babai M., Yamin H., *J. Electrochem.*, **1994**, 141(3), 603—611
- [13] Zhang Y., Feng H., Zhang A. Q., Zhang C. F., Zhang P., *Ionics*, **2011**, 17(8), 677—682
- [14] Ein-Eli Y., Thomas S. R., Koch V. R., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144(4), 1159—1165
- [15] Tian L. L., Zhuang Q. C., Wang R., Cui Y. L., Fang L., Qiang Y. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(12), 2468—2473(田雷雷, 庄全超, 王蓉, 崔永莉, 方亮, 强颖怀. 高等学校化学学报, **2010**, 31(12), 2468—2473)
- [16] Zhang S. S., Xu K., Jow T. R., *J. Power Sources*, **2006**, 156, 629—633
- [17] Wang D. Y., Sinha N. N., Burns J. C., Petibon R., Dahn J. R., *J. Power Sources*, **2014**, 270, 68—78
- [18] Sato K., Zhao L. W., Okada S., Yamaki J., *J. Power Sources*, **2011**, 196, 5617—5622
- [19] Huang W. H., Yan Y. S., Wan C. R., Jiang C. Y., Ying J. R., *Chin. J. Power Sources*, **2001**, 25(2), 91—93(黄文煌, 严玉顺, 万春荣, 姜长印, 应皆荣. 电源技术, **2001**, 25(2), 91—93)
- [20] Shu Z. X., McMillan R. S., Murray J. J., *Appl. J. Electrochem.*, **1996**, 41, 2753—2759
- [21] Bordes A., Eom K., Fuller T. F., *J. Power Sources*, **2014**, 257, 163—169
- [22] Yao Y. Y., *The Performance Study of NaODFB and LiBOB as Additives for Lithium Ion Battery Electrolyte*, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, **2015**(姚洋洋. 锂离子电池电解液添加剂 NaODFB 和 LiBOB 的性能研究, 太原: 太原理工大学, **2015**)
- [23] Capiglia C., Saito Y., Kageyama H., Mustarelli P., Iwamoto T., Tabuchi T., Tukamoto H., *J. Power Sources*, **1999**, 81/82, 859—892
- [24] Xiao L. F., Ai X. P., Yang H. X., Cao Y. L., *Battery Bimonthly*, **2004**, 34(1), 10—12(肖利芬, 艾新平, 杨汉西, 曹余良. 电池, **2004**, 34(1), 10—12)
- [25] Xiao L. F., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X., *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 4857—4863
- [26] Wang L. S., *Study on Performance of the Several Lithium-ion Battery Electrolytes Based on LiPF₆*, Xinjiang University, Urumqi, **2006**(王立仕. 基于 LiPF₆ 的几种锂离子电池电解液的性能研究, 乌鲁木齐: 新疆大学, **2006**)
- [27] Xiao D. G., Liu J., Guo Y. P., Li R. J., Sun D. L., *Chin. J. Power Sources*, **2017**, 41(5), 681—683(肖大刚, 刘靖, 郭也平, 李汝

娟, 孙冬兰. 电源技术, **2017**, 41(5), 681—683)

- [28] Xiao D. G., Liu J., Li R. J., Guo Y. P., Zong C. X., Sun D. L., Feng W., *Int. J. Metall. Mater. Eng.*, **2016**, 2, 1—6
- [29] Sun D. L., Li R. J., Cheng S. L., Xiao D. G., Dong D. X., *J. Jilin University(Sci. Ed.)*, **2015**, 53(5), 1049—1053(孙冬兰, 李汝娟, 程绍玲, 肖大刚, 董丹霞. 吉林大学学报(理学版), **2015**, 53(5), 1049—1053)
- [30] Zhao Q. Y., *Effect of Carbonate as Plasticizers on the P(MMA-AN)-based Gel Electrolyte*, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, **2014**(赵庆云. 以碳酸酯为增塑剂的 P(MMA-AN)基凝胶电解质的研究, 天津: 天津科技大学, **2014**)
- [31] Li F. Q., Lai Y. Q., Zhang Z. A., Gao H. Q., Yang J., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2008**, 24(7), 1302—1306(李凡群, 赖延清, 张治安, 高宏权, 杨娟. 物理化学学报, **2008**, 24(7), 1302—1306)
- [32] Balakrishnan P. G., Ramesh R., Kumar T. P., *J. Power Sources*, **2006**, 155, 401—414
- [33] Li Y., Lian F., Ma L. L., Liu C. L., Yang L., Sun X. M., Chou K. C., *Electrochim. Acta*, **2015**, 168, 261—270
- [34] Ryou M. H., Lee D. J., Lee J. N., Lee Y. M., Park J. K., Choi J. W., *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2(6), 645—650
- [35] Chen S. B., Wu X. M., Chen S., Ding Q. C., He H. L., *Chemistry*, **2016**, 45(1), 18—25(陈守彬, 吴显明, 陈上, 丁其晨, 何海亮. 化学通报, **2016**, 45(1), 18—25)
- [36] Yang C. H., *Study on AC Impedance Characteristics of LiFePO₄ as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries*, Shandong University of Science and Technology, Shandong, **2015**(杨传浩. 锂离子电池正极材料 LiFePO₄ 交流阻抗的研究, 山东: 山东科技大学, **2015**)
- [37] Xu J., Yao W. H., Yao Y. W., Wang Z. C., Yang Y., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2009**, 25(2), 201—206(许杰, 姚万浩, 姚宜稳, 王周成, 杨勇. 物理化学学报, **2009**, 25(2), 201—206)

Synthesis and Application of New Types of Electrolyte Additives for Lithium Ion Battery[†]

GUO Mengya¹, ZONG Chengxing¹, AI Shujuan¹, FU Fengzhi¹, WANG Qi¹, LIU Jing^{1*},
SUN Donglan^{2*}, GUO Yanling², GUO Yeping³

(1. College of Chemical Engineering and Material Science,

Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. College of Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

3. Hangzhou Future Power Technology Co., Ltd., Hangzhou 311402, China)

Abstract A series of organic molecules combined with benzene ring and cyclic carbonate as electrolyte additives, including terephthalicacidbis-(2-oxo-[1,3] dioxolan-4-ylmethyl) ester (TABE), benzene-1,3,5-tricarboxylic acid tris-(2-oxo-[1,3] dioxolan-4-ylmethyl) ester (BATE1) and benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid tetrakis-(2-oxo-[1,3] dioxolan-4-ylmethyl) ester (BATE2), was designed and synthesized. The effects of these additives on the electrochemical performance of lithium ion batteries were studied by rate capability, constant current charge-discharge test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the amount of substituents on benzene ring greatly influenced the interface between electrolyte and graphite. Compared with the blank electrolyte, a dense and stable Solid electrolyte interface (SEI) film could be observed on the surface of the graphite electrode with BATE1 or BATE2 after 20 charge-discharge cycles, which could optimize the interface between the electrode and the electrolyte and led to the less increase of battery resistance. The test of the rate capability of the battery showed that the addition of BATE2 could improve the rate performance of the battery; meanwhile TABE could make the battery's performance worse.

Keywords Electrolyte additive; Derivatives of glycerol carbonate; Lithium ion battery; Solid electrolyte interface (SEI) film

(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21373150).