

DOI: 10.13208/j.electrochem.150430

Artical ID:1006-3471(2015)04-0387-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 387-392

Http://electrochem.xmu.edu.cn

二氟草酸硼酸钠作为电解液添加剂对 石墨负极性能的影响

姚洋洋^{1,3}, 刘冬冬¹, 王 莉², 何向明^{2,3}, 李建军^{2,3}, 张 鼎^{1*}

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084;

3. 江苏华东锂电技术研究院, 江苏 张家港 215600)

摘要: 锂离子电池日益广泛的应用对其性能提出越来越高的要求, 而在电解液中加入适当的添加剂能够显著提升电极材料的电化学性能. 本文首次在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (体积比 1:1:1) 的电解液中添加一定量的二氟草酸硼酸钠(NaDFOB), 并通过循环伏安(CV)、电化学阻抗图谱(EIS)和扫描电子显微镜(SEM)等分析考察了其对石墨负极材料性能的具体影响. 结果显示, 添加 NaDFOB 的电解液显著提高了石墨材料在常温下的可逆充放电容量和循环性能, 同时明显改善了石墨材料的高温循环性能. 其机理在于 NaDFOB 的阴阳离子同时参与了石墨表面固体电解质界面膜(SEI)的形成, 形成高稳定性的电解液/电极界面.

关键词: 锂离子电池; 电解液添加剂; 石墨; 固体电解质界面膜; 二氟草酸硼酸钠

中图分类号: TM912;O646

文献标识码: A

锂离子电池在消费型电子产品和汽车电源等方面得到日益广泛的应用, 人们对其电化学循环性能和安全性能等方面亦提出了更高的要求. 石墨材料由于其比容量较高、循环性能较好和成本低廉等优势成为锂离子电池的主要负极材料^[1-2].

支持石墨材料正常工作的关键是首次充放电过程中电解液会在材料表面形成一层固体电解质界面膜(SEI膜). SEI膜在绝缘电子的同时允许 Li^+ 自由通过, 其核心作用是避免电解液与石墨电极材料发生进一步的化学反应^[3], 且其物理和化学性能对于石墨电极的首次效率、常温和高温循环性能以及电池的阻抗和安全性有一定的影响作用^[4-6]. 普通 SEI膜稳定性不佳, 在充放电过程中易受破坏, 致使电解液中的溶剂分子共嵌入石墨, 造成石墨层脱落, 导致材料的电化学性能恶化^[7].

为提高石墨材料表面 SEI膜的电化学性能, 通常需要在电解液中添加适量的成膜添加剂^[8]. Xu 等^[9-10]把 5% 的反应型添加剂二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)加入到含 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 $\text{EC} + \text{DMC} + \text{DEC}$ (体积比 1:1:1) 电解液中, 可使 LiFePO_4 /石墨电池高温 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 循环 200 次后的容量保持率从

15%提升到 66.4%. 这是由于 LiDFOB 参与了石墨电极表面 SEI膜的形成, 阻止了电解液在石墨电极表面的进一步反应, 但 LiDFOB 对于石墨电极的常温循环性能没有明显提高, 且增加了石墨电极表面 SEI膜的阻抗^[11]. 常见的碳酸亚乙烯酯(VC)^[12]作为添加剂虽然提高了石墨材料在高温下的容量保持率, 却显著增大了石墨材料在高温下的阻抗, 不利于倍率充放电性能.

为克服普通成膜添加剂的不利影响, Komaba 等^[13]在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiClO_4 的 $\text{EC} + \text{DEC}$ (1:1) 电解液中加入 $0.22\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SEI膜修饰添加剂 NaClO_4 . 钠离子的引入降低了石墨电极表面 SEI膜阻抗, 同时减少了石墨电极的首次不可逆容量, 因此提高了石墨电极的常温循环性能.

NaDFOB 由于同时含有 Na^+ 和 DFOB^- , 是一种反应型和 SEI膜修饰型相结合的新型添加剂, 而使用 NaDFOB 作为电解液添加剂的研究尚未见报道. 本研究通过循环伏安和倍率充放电等方法主要研究了石墨负极在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{DEC}$ (体积比 1:1:1) 和添加不同浓度添加剂的电解液中的嵌脱锂性质以及高温、常温循环性能. 通

过交流阻抗和扫描电镜图谱,并考察了 NaDFOB 对石墨负极性能的影响机制.

1 实验

1.1 电解液的配制

据文献^[14],在密闭的容器内,使 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (分析纯)与 $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ (分析纯)在乙醚中 80°C 下搅拌反应 24 h.冷却至室温,抽滤得白色固体,再将固体溶于丙烯腈中再过滤.滤液在 105°C 的真空烘箱内烘 24 h 后得到白色粉末,迅速转移到充满氩气的手套箱内(上海米开罗那),并将其按不同的量加入到 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$ (1:1:1)的电解液(张家港国泰华荣)中,配制分别含有 0.005 、 0.01 、 0.05 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaDFOB 添加剂的电解液.

1.2 电池的组装及测试

将天然石墨(99.95%,阿拉丁)、导电剂 Super P (天津产,电池级)和粘结剂 PVDF(10%)(苏威)按 8:1:1 混合,搅拌均匀,涂布在铜箔上,制成极片, 80°C 真空烘箱烘 3 h 备用.用石墨极片为正极,锂片(天津产,电池级)为负极,组装成 CR2032 型纽扣电池.

使用武汉蓝电电池测试系统(CT2001A)测试电池的循环性能,电压范围 $0.005\sim 2\text{ V}$,充放电倍率 0.1C .使用上海辰华 CHI660A 进行电池的 CV 测试,扫面速率为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.使用德国 ZAHNER Zennium 型电化学工作站测试电池的 EIS 图谱,频率范围 $10^{-1}\text{ Hz}\sim 10^5\text{ Hz}$,振幅 5 mV .

将 Li/石墨半电池在 0.1C 倍率下循环 50 周后,在充满氩气的手套箱内拆开并取出石墨极片,用 DMC 溶剂冲洗两次,然后放入手套箱的过渡舱内真空干燥 12 h,使用日立 S4800 扫描电镜观测.

2 结果与讨论

2.1 电池的循环伏安测试

图 1 为常温下 Li/石墨电池在参比电解液和添加了不同浓度添加剂电解液中的首次循环伏安曲线比较图.很明显,随着 NaDFOB 的加入,在 0.25 V 和 0 V 左右的峰电流质量密度和面积都比参比电解液的大,且随着添加剂的增加而逐渐增大,这说明添加剂的加入提升了 SEI 膜的稳定性,从而使更多的锂离子参与可逆的还原/氧化过程.在首次负向扫描过程中,可以清楚地看到 3 条扫描曲线在 0.75 V 左右都出现了 1 个还原峰,这应与电解

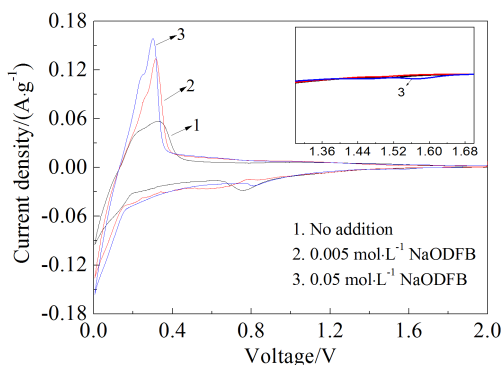


图 1 常温下 Li/石墨电池在不同电解液中的首周循环伏安曲线

Fig. 1 Initial voltammetric curves of graphite electrodes with and without additive at a very slow scan rate of $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

液里的 EC 等溶剂在石墨电极表面还原形成 SEI 膜有关^[15].放大图则显示出,添加了 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaDFOB 的电解液在 1.55 V 左右多了 1 个还原峰,与 NaDFOB 的阴离子在石墨电极表面经过一系列复杂的交换反应并参与形成 SEI 膜有关^[16].

2.2 石墨电极在常温和高温下的首次充电电曲线

图 2A、B 分别为 Li/石墨电池在常温和高温下在不同电解液中的首次充电电曲线.常温下,电池的首次充电可逆比容量基本上随添加剂的增加而增加,首次充电比容量依次为 230.3 、 249.2 、 240 、 285.1 和 $311.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.当浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,首次库仑效率最高,提高了 2.8% . 55°C 时,电池的首次库仑效率依次为 69.7% 、 71.0% 、 76.0% 、 69.0% 和 75.0% ,在一定浓度范围内随着添加剂的增加先增加后减小.当浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电池的首次充放电效率最高,提高了 6% .这是由于 Na^+ 参与并修饰了石墨电极 SEI 膜的形成,使 SEI 膜更有利于锂离子的迁移,因此石墨材料可逆比容量大幅增加^[16-17].DFOB $^-$ 同时参与了成膜过程,消耗了部分锂离子,相应地具有一定的不可逆容量.

2.3 电池的循环性能

图 3 为 Li/石墨电池在参比电解液和添加了不同浓度添加剂以后的常温(A)和高温 55°C (B)循环性能图.从图 3A 可以看出,NaDFOB 的加入明显提高了石墨负极的常温循环性能和可逆充放电容量.石墨电极在参比电解液中稳定以后可逆放电

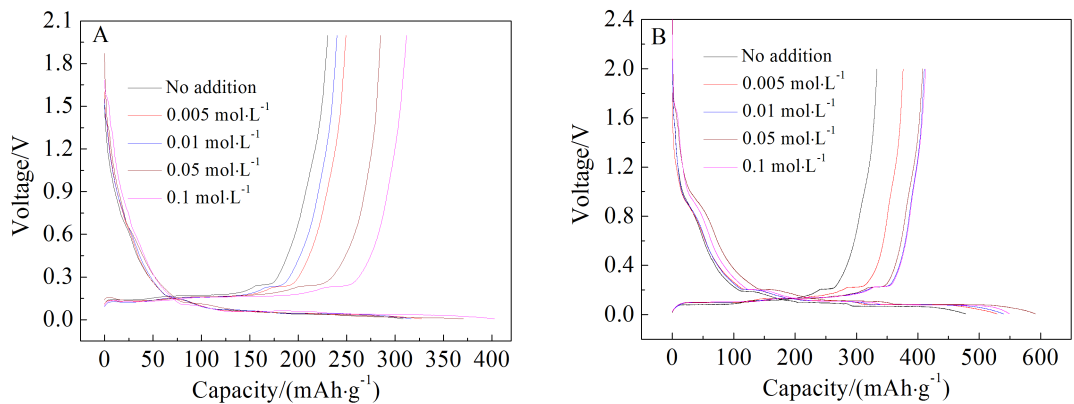


图 2 Li/石墨电池分别在常温(A)和 55 °C 时(B)添加 NaDFOB 前后的首次充放电曲线

Fig. 2 Initial charge-discharge curves of Li/graphite battery with and without NaDFOB additive at room temperature (A) and 55 °C (B)

比容量为 $366 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在添加 NaDFOB 的电解液中石墨电池稳定的可逆比容量为 $378 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 以 0.1C 倍率充放电循环 100 次后, 石墨电极在参比电解液和添加不同量添加剂中的放电比容量依次为 314.5 、 339.5 、 376.5 和 $353.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率依次为 86.5%、93.2%、99.2% 和 94.4%。当添加剂的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电池的循环稳定性最好, 容量保持率提高了 12% 左右, 而且充放电比容量提高了 $10 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 更高浓度的添加剂反而导致了石墨可逆比容量的降低。这主要归因于添加剂中的阳离子 Na^+ 参与并修饰了石墨负极表面的 SEI 膜, 而且钠离子的诱导作用有利于 Li^+ 的迁移^[13,18]。图 3B 为 Li/石墨电池在参比电解液和加入不同浓度添加剂以后的高温 55 °C 循环性能图。从图中可见, 与参比电解液相比, 随着添加剂浓度的增加电

池的高温循环稳定性有显著提高, 当添加剂的浓度为 0.01 和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时效果较好, 高温 0.1C 充放电循环 50 次后, 电池的容量保持率分别为 77.9% 和 83.8%。与参比电解液 (38.6%) 相比, 电池的容量保持率提高了 39.3% 和 45%。Aurbach 等在^[12] $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiAsF}_6 \text{ EC} + \text{DMC}(1:1)$ 的电解液中加入 5% 的 VC, 石墨电池在高温 55 °C 和 1/15C 倍率下充放电循环 500 h 后容量保持率提高了 8.1%。石墨负极高温循环性能的提高主要归因于 DFOB⁻ 参与了石墨表面 SEI 膜的形成, 使得 SEI 膜变得更加致密和光滑, 热稳定性更好, 抗腐蚀能力增强^[7,11,19]。

2.4 电池的阻抗测试

图 4 为石墨负极分别在常温和高温下、在不同的电解液中 0.1C 循环 50 次后放电到 0.1 V 测

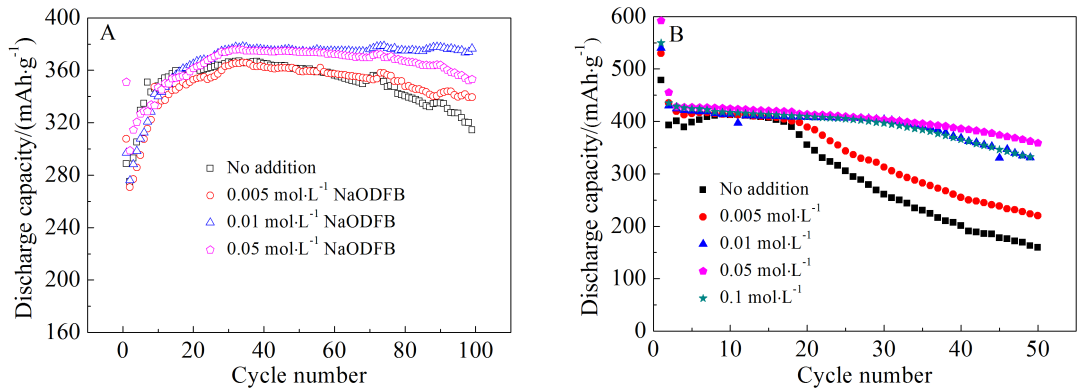


图 3 Li/石墨电池在添加 NaDFOB 前后的常温(A)和高温 55 °C(B)循环性能图

Fig. 3 Cycling performance of Li/graphite battery with and without NaDFOB additive in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC-DMC-EMC}(1:1:1, \text{ by volume})$ at room temperature (A) and 55 °C (B)

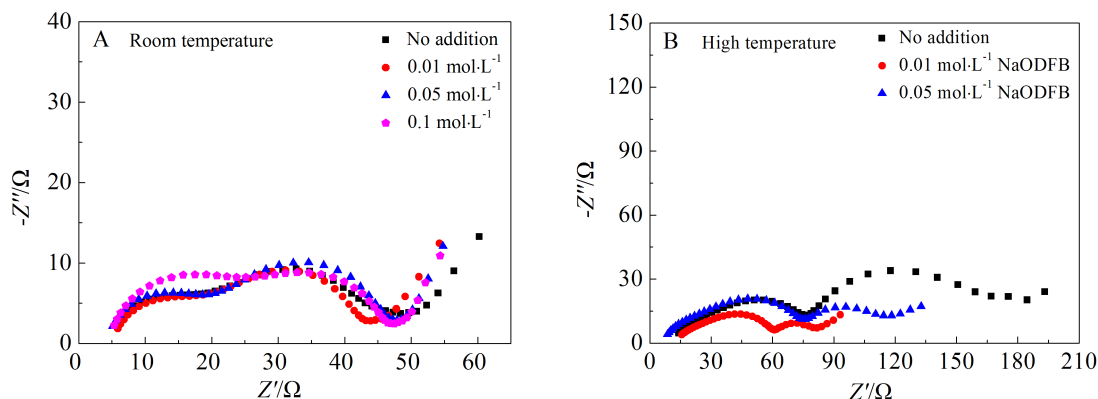


图 4 Li/石墨电池分别在常温(A)和高温(B)下循环 50 周后放电到 0.1 V 的阻抗图谱

Fig. 4 Electrochemical impedance spectra of Li/graphite battery without and with NaODFB additive after 50 cycles and discharged to 0.1 V at room temperature (A) and 55 °C (B)

试的 EIS 图谱. EIS 阻抗图谱一般由高频区的半圆和中频区的半圆以及一条斜线组成, 高频区的半圆代表膜阻抗, 中频区的半圆代表电荷传递的阻抗, 斜线代表 Li^+ 在石墨固体颗粒间的扩散阻抗^[20]. 从常温下石墨负极的阻抗图谱(A)可以看出, 当添加剂的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 石墨电极的膜阻抗略微减小, 且电荷传递阻抗明显减小. 随着添加剂量的增加, 膜阻抗逐渐增大, 接近参比电解液膜阻抗, 但电荷传递阻抗还是略微减小的. 而 Zhang 等^[21]的数据说明, 随着添加剂 LiDFOB 加入量的增加, 石墨负极的膜阻抗相对于参比电解液一直不断增大. 这是由于, 虽然 DFOB^- 会在 1.5 V 左右在石墨电极表面被还原^[22], 使 SEI 膜变得更加致密, 引起 SEI 膜阻抗的增加, 但 Na^+ 同时也参与了石墨电极表面 SEI 膜的形成, 使 SEI 膜有利于 Li^+ 的迁移, 同时也增强了石墨脱嵌 Li^+ 的动力学过程, 所以会使膜阻抗和电荷传递的阻抗相应地减小, 但当 DFOB^- 浓度达到一定程度时, Na^+ 的作

用就会减弱, 膜阻抗和电荷传递阻抗也会相应增加. 从高温下的阻抗图谱(B)可以看出, NaDFOB 的加入明显地减少了膜阻抗和电荷传递的阻抗. 这主要是因为添加剂的加入增强了石墨表面 SEI 膜的热稳定性, 使其不易遭到破坏. 当添加剂浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 石墨材料的膜阻抗和电荷传递阻抗达到最小, 这些都与前面电池的高温循环性能相一致.

2.5 石墨电极的 SEM 测试

图 5A 为石墨电极未循环前的 SEM 照片, 图 5B、C 和 D 分别为 55 °C 高温下 Li/石墨电池在参比电解液、 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaDFOB 电解液中循环 50 次以后石墨电极的 SEM 照片. 从 A 图可明显看出, 大块石墨颗粒表面有许多微小的颗粒, 应该是导电剂颗粒, 使得石墨颗粒表面粗糙不平. 从 B、C 和 D 图可以看出, 高温循环以后导电剂颗粒已经看不见了, 石墨电极表面明显变得光滑了许多, 且 D 图石墨电极表面明显的比 B 图

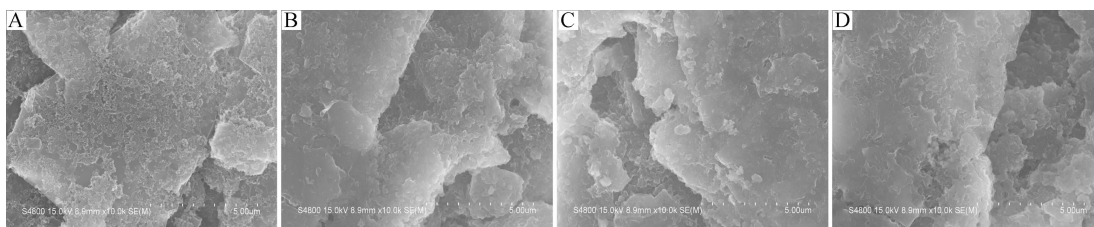


图 5 Li/石墨电池高温下在不同电解液中循环 50 次后石墨电极的 SEM 图

A. 未经循环; B. 参比电解液; C. $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaDFOB; D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaDFOB

Fig. 5 SEM images of graphite electrodes tested without cycling graphite electrode (A), and without additive (B), with $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (C) and with $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaDFOB (D) after 50 cycles

和C图更为光滑、致密和均一,这表明DFOB形成的SEI膜比参比电解液形成的SEI膜更加致密,高温下更加稳定,不易受到HF等盐类分解物或电解液溶剂的破坏。此外,Na⁺对SEI膜也起到一定的修饰作用。

3 结论

新型添加剂NaDFOB的加入,对石墨负极的性能影响如下:1)使得石墨表面的SEI膜变得更加致密,光滑和均一,有利于Li⁺的迁移,增强了石墨脱嵌锂的动力学过程;2)提高了石墨材料的常温和高温循环稳定性能以及可逆充放电比容量,提高了容量保持率;3)减小了电荷传递的阻抗和SEI膜的阻抗;4)当添加剂的浓度为0.01 mol·L⁻¹时,石墨负极的综合性能最好。

因此,NaDFOB可能会成为一种很有前途的新型锂离子电池电解液添加剂,但目前其与正极材料的相容性还没有被研究,这将是作者下一步的主要工作。

参考文献(References):

- [1] Johnson B A, White R E. Characterization of commercially available lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 70(1): 48-54.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [3] Peled E, Golodnitsky D, Menachem C, et al. An advanced tool for the selection of electrolyte components for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(10): 3482-3486.
- [4] Aurbach D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 89(2): 206-218.
- [5] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
- [6] Zhang S S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 1379-1394.
- [7] Zhuang Q C(庄全超), Wei G Z(魏国祯), Dong Q F(董全峰), et al. The influence of temperature on the performance of graphite electrode[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 2009, 25(3): 406-410.
- [8] Schroeder G, Gierczyk M B, Walkowiak D W. Impact of ethyl tris-2-methoxyethoxy silane on the passivation of graphite electrode in Li-ion cells with PC-based electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(10): 1583-1587.
- [9] Xu M Q, Zhou L, Hao L S, et al. Investigation and application of lithium difluoro(oxalate) borate (LiDFOB) as additive to improve the thermal stability of electrolyte for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6794-6801.
- [10] Fu M H(付茂华), Huang K L(黄可龙), Liu S Q(刘素琴), et al. The influence of NaDFOB on the high temperature performance of LiFePO₄/graphite battery[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2009, 25(10): 1985-1990.
- [11] Gao H Q(高宏权), Lai Y Q(赖延清), Zhang Z A(张治安), et al. The electrochemical behavior of new lithium LiBC₂O₄F₂ in EC+DMC solution[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 2009, 25(5): 905-910.
- [12] Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, et al. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(17): 1423-1439.
- [13] Komaba S, Itabashi T, Kaplan B, et al. Enhancement of Li-ion battery performance of graphite anode by sodium ion as an electrolyte additive[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(11): 962-966.
- [14] Allen J L, McOwen D W, Delp S A, et al. N-Alkyl-N-methylpyrrolidinium difluoro (oxalato) borate ionic liquids: Physical/electrochemical properties and Al corrosion[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 237: 104-111.
- [15] Naji A, Ghanbaja J, Humbert B, et al. Electroreduction of graphite in LiClO₄-ethylene carbonate electrolyte. Characterization of the passivating layer by transmission electron microscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 63(1): 33-39.
- [16] Zhang S S. Electrochemical study of the formation of a solid electrolyte interface on graphite in a LiBC₂O₄F₂-based electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 713-718.
- [17] Komaba S, Watanabe M, Groult H, et al. Impact of sodium salt coating on a graphite negative electrode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(3): A130-A133.
- [18] Komaba S, Itabashi T, Watanabe M, et al. Electrochemistry of graphite in Li and Na salt codissolving electrolyte for rechargeable batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154(4): A322-A330.
- [19] Shieh D T, Hsieh P H, Yang M H. Effect of mixed LiBOB and LiPF₆ salts on electrochemical and thermal properties in LiMn₂O₄ batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 663-667.
- [20] Funabiki A, Inaba M, Ogumi Z, et al. Impedance study on

- the electrochemical lithium intercalation into natural graphite powder[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(1): 172-178.
- [21] Zhang Z A, Chen X J, Li F Q, et al. LiPF_6 and lithium oxalyl difluoroborate blend salts electrolyte for LiFePO_4 /artificial graphite lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(21): 7397-7402.
- [22] Zhang S S, Xu K, Jow T R. EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(8): 1636-1640.

Sodium Difluoro(oxalato)borate as An Electrolyte Additive to Improve the Electrochemical Performance of Graphite Anode

YAO Yang-yang^{1,3}, LIU Dong-dong¹, WANG Li², HE Xiang-ming^{2,3},
LI Jian-jun^{2,3}, ZHANG Ding^{1*}

(1. *College of chemistry and chemical engineering of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China*; 2. *Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*; 3. *Jiangsu Huadong Institute of Li-ion Battery, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China*)

Abstract: The fast development in applications in Li-ion batteries (LiBs) in daily life urges for better electrochemical performance of LiBs, which can be promoted by adding appropriate electrolyte additives. This work studied the effect of NaDFOB as the additive on a common electrolyte formula ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in EC+DMC+EMC, 1:1:1 by volume). Analysis methods such as electrochemical test such as CV, EIS and SEM were adopted to study electrochemical performance of experimental battery and interface profiles. It was revealed that the reversible charge-discharge capacity and cycling performance of graphite anode had been dramatically improved. In addition, the cycling performance of graphite anode at moderate temperature was obviously improved by the adoption of NaDFOB. Both anion and cation in NaDFOB participated the formation of SEI film on the graphite anode surface and thus generated a highly stable electrolyte/electrode interface.

Key words: Li-ion battery; electrolyte additive; graphite; solid electrolyte interface film; sodium difluoro(oxalato)borate