

含 FEC 电解液的锂离子电池低温性能研究

杨春巍¹, 吴 锋^{1,2}, 吴伯荣^{1*}, 任永欢¹, 姚经文²

(1. 动力电池及化学能源材料北京市高等学校工程研究中心 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081;

2. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要: 研究含 FEC 溶剂电解液(FEC + EMC, EC, PC)的低温性能及其与磷酸铁锂正极或中间相碳微球(MCMB)负极的匹配. 该电解液具有较高的低温电导率, FEC 可在 1.6 V 与负极反应成膜, 有效地提高负极稳定性. 红外测试发现, FEC 可抑制其它电解液溶剂在负极成膜过程中的分解, 在常温(20 ℃)和低温(-20 ℃)下形成的 SEI 膜阻抗均较低. 电化学测试表明, 以该电解液装配的锂离子电池(电极)具有较高的低温放电容量和倍率性能.

关键词: 锂离子电池; 低温性能; 磷酸铁锂; 氟代碳酸乙烯酯

中图分类号: O646

文献标识码: A

在航天和军事领域, 对锂离子电池于超常规条件下使用提出更高的要求, 低温或超低温锂离子电池的正常使用, 已经成为现今研究热点. 磷酸铁锂正极工艺改进以及掺杂包覆, 可使电池综合性能得到很大提高, 但其低温性能仍不佳. 电解液是锂离子电池的重要组成部分, 主要由溶剂, 电解质锂盐和添加剂组成. 氟代碳酸乙烯酯(FEC)常作为电解液的添加剂^[1]以期提高锂离子电池的高温稳定性^[2]. 本文直接利用较大量的 FEC 作电解液溶剂组分, 研究其低温性能以及它与磷酸铁锂正极, 中间相碳微球(MCMB)负极的相互匹配, 为锂离子电池低温条件下的应用提供理论依据. 相关研究仍鲜见报道.

1 实验部分

1.1 电解液与电池

电解液: 电解液由 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 和溶剂 EC, PC, EMC 及 FEC 组成, 其中 PC 8%, FEC 16.9%, EC: EMC = 1: 3 (by mass), 溶剂及锂盐纯度均达 99.9%.

电极: 将烘干的 LiFePO_4 或中间相碳微球(MCMB)、粘结剂和乙炔黑按 85: 10: 5 (by mass) 混合, 添加适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 在玛瑙研

钵中研磨 2 h, 均匀涂在铝箔(或铜箔)上, 120 ℃ 真空烘干 2 h, 16 MPa 下压片, 制成电极.

扣式电池组装: 在手套箱内, 以电极片为正极($\phi = 11 \text{ mm}$), 金属锂为负极, Celgard2400 为隔膜, 将上述配制的电解液注入电池, 组装成 CR2025 型扣式半电池.

1.2 电化学性能测试

电池充放电和倍率性能测试使用 CT2001A 充放电系统(武汉兰电). 循环伏安和交流阻抗测试使用 CHI660 电化学工作站(上海辰华).

1.3 电极表面红外分析

MCMB/Li 电池经第 2 次充放电循环后解剖(手套箱中), 取出 MCMB 极片封存在试管中, 用 VERTEX 70 型红外光谱仪(德国布鲁克光谱仪器公司)测试极片光谱.

2 结果与讨论

2.1 低温性能

1) 电解液

图 1 给出(EC, PC, EMC)和含有 FEC(FEC + EC, PC, EMC)的电解液电导率~温度曲线. 如图可见, 对含有 FEC 的电解液在低温下明显呈现相对

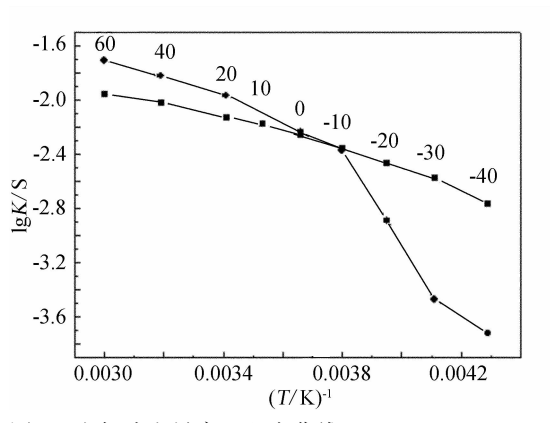


图 1 电解液电导率 ~ 温度曲线

Fig. 1 Variations of ionic conductivities of electrolyte with temperature

■FEC + EC, PC, EMC; ●EC, PC, EMC

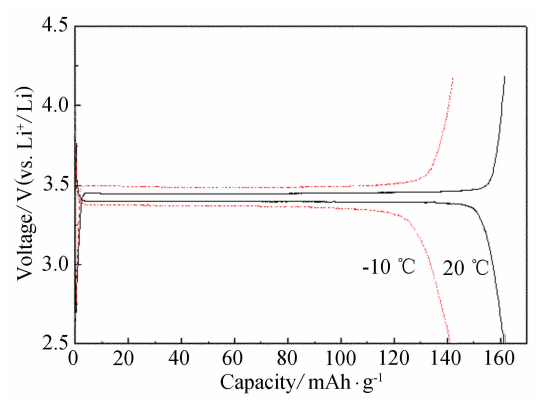


图 2 不同温度下锂离子电池的放电曲线

Fig. 2 Discharge curves of the lithium-ion battery at different temperatures

electrolyte: FEC + EC, PC, EMC

较高的电导率。

2) LiFePO₄ 正极

含 FEC 电解液的 LiFePO₄/Li 电池于 20 °C 和 -10 °C 下的充放电曲线如图 2 所示。可以看出, -10 °C 时, 该电池放电容量为 20 °C 的 87.5%, 表现出较好的低温性能。图 3 为 20 °C 和 -10 °C 下电池倍率放电曲线。如图, 20 °C 下, 含 FEC 电解液的 LiFePO₄/Li 电池具有较高的倍率性能, 10 C 放电容量为 1 C 容量的 67%。-10 °C 1 C 放电容量约为 20 °C 1 C 放电容量的 67%, 可见该电池正极具有较好的低温放电性能。

2.2 正负极交流阻抗

图 4 为不同温度下 LiFePO₄ 正极交流阻抗谱图, 对应的 R_{ct} 值列于表 1。可以看出: 低温 -20 °C 下 R_{ct} 值明显增大, 说明此时锂离子在磷酸铁锂正

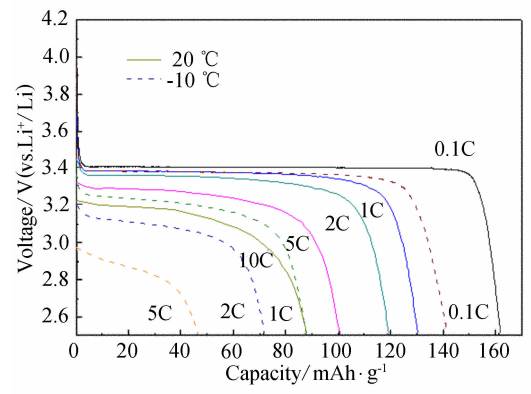


图 3 不同温度下锂离子电池的倍率放电曲线

Fig. 3 Rate discharge curves of the lithium-ion battery at different temperatures

electrolyte: FEC + EC, PC, EMC

极与电解液的界面迁移变得更加困难, 这也是电池低温性能衰减的原因之一。但对比之下, 在含

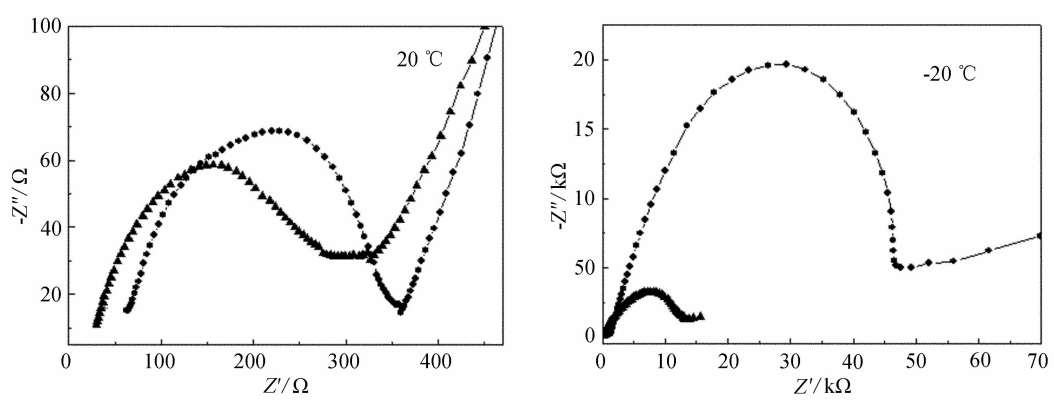


图 4 20 °C (左) 和 -20 °C (右) 得到的不同温度下 LiFePO₄ 正极交流阻抗谱图

Fig. 4 Nyquist plots of the LiFePO₄ anode measured at 20 °C (left) and -20 °C (right)

▲FEC + EC, PC, EMC; ●EC, PC, EMC

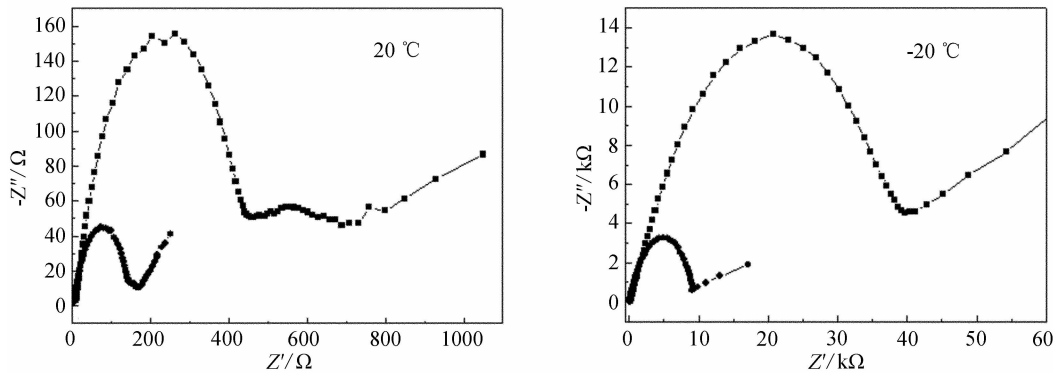


图 5 不同温度下 MCMB 负极的交流阻抗谱图

Fig.5 NNyquist plots for MCMB cathode measured at 20 °C (left) and -20 °C (right)

●FEC + EC, PC, EMC; ■EC, PC, EMC

表 1 不同温度下 LiFePO ₄ 正极的 R_{ct} 值		
Tab.1 The R_{ct} value of LiFePO ₄ anode at different temperature		
$t/^\circ\text{C}$	R_{ct}/Ω	
	EC, PC, EMC	FEC + EC, PC, EMC
20	305	300
-20	183000	13600

表 2 不同温度下 MCMB 负极的 R_{SEI} 值		
Tab.2 The R_{SEI} value of MCMB cathode at different temperature		
$t/^\circ\text{C}$	R_{SEI}/Ω	
	FEC + EC, PC, EMC	EC, PC, EMC
20	114	411
-20	9734	12520

FEC 电解液中 LiFePO₄ 正极的 R_{ct} 明显减小.

图 5 为 20 °C 和 -20 °C MCMB 负极(第 2 次循环)交流阻抗谱图,表 2 列出对应的 R_{SEI} 值. 此处当电极表面形成 SEI 膜时,可将它产生的阻抗视为电极阻抗. 如图可见,当作温度降至 -20 °C 时, R_{SEI} 值明显变大,此时,负极的充、放电过程均更加困难,锂离子嵌入、脱嵌受阻,充放电电量损失增大. 但含 FEC 电解液中,MCMB 表面的 SEI 膜阻抗相对较低,低温下该膜阻抗明显减小,说明溶剂 FEC 的存在对 SEI 膜的形成有较大影响.

2.3 负极 SEI 膜

图 6 为含 FEC 电解液的 MCMB 负极的 CV 曲线. 可以看出,第 1 周扫描于 1.6 V 附近出现一个还原峰,并于第 2 周扫描时该峰消失. 由于电解液中 FEC 分子比 EC 多含 1 个—F 键,而 F 具有较高的电负性和较强的吸电子能力. 量子化学计算表明:FEC 分子的最低未占据轨道能量(-0.31018) 远低于 EC(-0.29512),可在较低的还原电位下还原. 优于其它溶剂争先发生反应,同时使负极表面形成 SEI 膜,提高锂离子电池的循环稳定性.

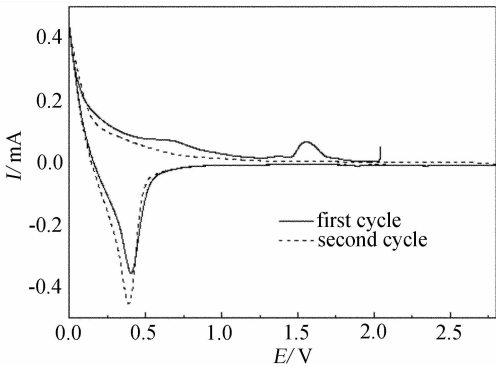


图 6 含 FEC 电解液的 MCMB 负极的 CV 曲线

Fig.6 Cyclic voltammograms of MCMB cathode in the electrolyte with FEC

图 7 为 MCMB 负极第 2 周 CV 扫描后表面的红外谱图. 图中分别在 824, 1082, 1390, 1480 和 1634 cm^{-1} 处显示的吸收峰均为 EC 分子还原产物 OCO_2Li 的特征吸收峰,而 1760 cm^{-1} 吸收峰则为 EC 电聚合生成的聚碳酸酯的特征峰^[4]. 对含有 FEC 的电解液(b),各特征峰强度明显低于不含 FEC 的(a),这是由于 FEC 的存在,抑制了其它溶剂在负极成膜过程中的还原反应,从而减少

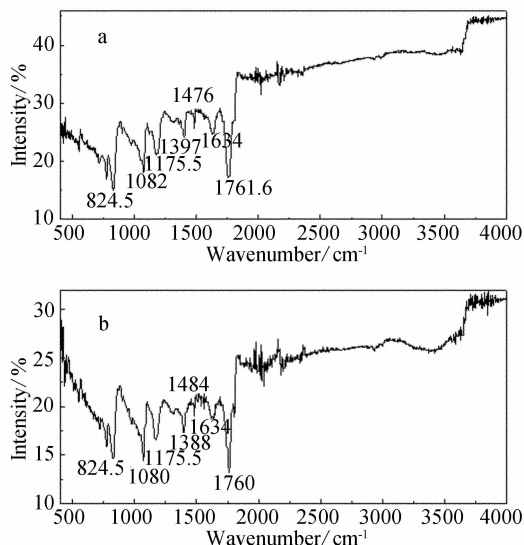


图7 MCMB电极表面的红外谱图

Fig. 7 IR analysis of the MCMB electrode surface electrolyte: EC, PC, EMC (a), FEC + EC, PC, EMC (b)

了电池的首次不可逆容量损失.

3 结 论

含 FEC 的电解液 (FEC + EC, PC, EMC) 在低

温下具有较高的电导率. 该电解液与 LiFePO_4 正极或 MCMB 负极可较好的匹配, 在低温下呈现较高的放电容量及倍率性能.

参考文献 (References) :

- [1] Xu Jie (许杰), Yao Wan-hao (姚万浩), Yao Yi-wen (姚宜稳), et al. Effect of fluoroethylene carbonate additive on the performance of lithium ion battery [J]. Acta Phys-Chim Sin (物理化学学报), 2009, 25 (2): 201-206.
- [2] Profatilova I A, Kim S S, Choi N S. Enhanced thermal properties of the solid electrolyte interphase formed on graphite in an electrolyte with fluoroethylene carbonate [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54 (19): 4445-4450.
- [3] Ryou M H, Han G B, Lee Y M, et al. Effect of fluoroethylene carbonate on high temperature capacity retention of LiMn_2O_4 /graphite Li-ion cells [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55 (6): 2073-2077.
- [4] 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]. Electrochim Acta, 2002, 47 (9): 1423-1439.

Low-Temperature Performance of Li-Ion Battery with Fluoroethylene Carbonate Electrolyte

YANG Chun-wei¹, WU Feng^{1,2}, WU Bo-rong^{1*}, REN Yong-huan¹, YAO Jing-wen²

(1. Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Power Battery and Chemical Energy Materials School of Chemical Engineering and Environment Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. National Development Center of High Technology Green Materials, Beijing 100081, China)

Abstract: The low temperature performance of electrolytes containing FEC including FEC + EMC, EC and PC, as well as the compatibility of electrolytes with LiFePO_4 anode and with MCMB cathode were investigated. The electrolyte exhibits a high value of ionic conductivity at low temperature. The stability of cathode was enhanced by the formation of SEI film at 1.6 V as a result of FEC reaction. The infrared spectra showed that FEC can suppress decomposition of other solvents during SEI formation, and lower the resistance of SEI on MCMB cathode. The electrochemistry test indicates that Li-ion batteries with FEC electrolyte display high capacity at low temperature and better rate performance.

Key words: Li-ion battery; low-temperature performance; LiFePO_4 ; FEC