

# 丙酸乙酯对 $\text{LiFePO}_4$ 锂离子电池 低温性能的影响

李小平<sup>1,2\*</sup>, 郝连升<sup>1</sup>, 李伟善<sup>1\*</sup>, 许梦清<sup>1</sup>, 邢丽丹<sup>1</sup>

(1. 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006; 2. 东莞市迈科新能源有限公司, 广东 东莞 523800)

**摘要:** 以丙酸乙酯(EP)作为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的共溶剂, 研究其对  $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池低温电化学性能的影响. 利用循环伏安曲线、交流阻抗图谱和恒电流充放电曲线等方法测试电池电化学性能. 结果表明, 添加一定量 EP, 可提高碳酸酯电解液的离子电导率, 改善电解液与正极  $\text{LiFePO}_4$  材料和负极石墨材料的相容性, 从而提高  $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池的低温性能. 使用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$  (EC:EMC:DMC:EP = 1:1:1:3, by mass) 电解液的石墨/ $\text{LiFePO}_4$  锂离子电池在  $10^\circ\text{C}$  (1C)、 $-10^\circ\text{C}$  (0.2C)、 $-20^\circ\text{C}$  (0.2C)、 $-30^\circ\text{C}$  (0.2C) 和  $-40^\circ\text{C}$  (0.2C) 下的相对放电容量 (以  $25^\circ\text{C}$  时的放电容量为基准) 分别为 82.9%、75.6%、59.0%、46.4% 和 37.6%.

**关键词:** 锂离子电池; 磷酸铁锂; 低温性能; 丙酸乙酯

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

$\text{LiFePO}_4$  作为锂离子电池正极安全性高, 循环稳定好, 资源丰富. 然而, 该电池低温性能较差使其应用受到限制. 因此, 改善锂离子电池低温性能备受研究者广泛关注<sup>[1-6]</sup>.

锂离子电池的低温性能与诸多因素有关, 如电解液的离子电导率及其与正负极的相容性, 前者决定了电解液电阻, 后者则与电极/电解液界面电子交换电阻有关. 电解液电阻和界面电子交换电阻影响着电池放电容量、充放电效率和循环稳定性, 这种影响在电池大倍率下充放电尤为严重. 因此, 电解液组成的优化可改善锂离子电池的低温性能.

溶剂是电解液的主要成分, 其性质与电解液的性能密切相关. 溶剂的粘度、介电常数、熔点、沸点、电导率、闪燃点以及氧化还原电位等因素对电池的使用温度、电解质盐的溶解度、电极的电化学性能和电池的安全性能都有重要影响. 商品化的锂离子电池广泛应用的电解液是将导电锂盐  $\text{LiPF}_6$  溶解在以碳酸乙烯酯(EC)为基础的有机溶剂中. 环状的 EC 有高介电常数, 但其熔点高, 需要与一些低熔点的线型碳酸酯混用, 线型溶剂包括二甲基碳酸酯(DMC)、二乙基碳酸酯(DEC)、甲基乙基碳酸酯(EMC)等<sup>[7-9]</sup>.

与常用线性碳酸酯相比, 线性羧酸酯丙酸乙酯(EP)熔点低 ( $-73.8^\circ\text{C}$ )、粘度低 ( $0.502 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ), 故添加一定量的丙酸乙酯(EP)可降低电解液体系的粘度和共熔点, 有利于锂离子的迁移. 本文研究含 EP 的电解液对锂离子电池低温电化学性能的影响.

## 1 实验

### 1.1 电解液的制备

导电锂盐为  $\text{LiPF}_6$  (Stella Chemical, Osaka Japanese), 电池级甲基乙基碳酸酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)溶剂均经精馏结合分子筛吸附提纯 (纯度: 质量分数  $\geq 99.95\%$ ) (使用气相色谱仪为日本岛津 GC-14C). 电解液配制及电池装配均在充满高纯氩气的手套箱中 ( $W_{\text{H}_2\text{O}} < 1 \times 10^{-6}$ ) 进行,  $\text{LiPF}_6$  浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 电解液中水和酸 (HF) 含量均低于  $20 \times 10^{-6}$ , 分别用 Karl Fisher 水分测定仪 KF831 (瑞士万通) 和 Karl Fisher 电位滴定仪 798 GPT Titrino (瑞士万通) 测定. 4 种电解液溶剂按不同的质量配比分别标示为: a. EC:EMC:DMC=1:1:1; b<sub>1</sub>. EC:EMC:DMC:EP=1:1:1:1; b<sub>2</sub>. EC:EMC:DMC:EP=1:1:1:2; b<sub>3</sub>. EC:EMC:DMC:EP=1:1:1:3.

## 1.2 电极电化学性能

由  $\text{LiFePO}_4$  正极与石墨负极、锂参比电极和聚丙烯微孔 (Celgard2400) 隔膜组成 2032 型扣式电池. 电极充放电曲线在武汉蓝电测试仪器上测试, 倍率 0.2C, 电位区间 2.5 ~ 4.2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ). 循环伏安曲线在 Solartron-1480 (英国) 多通道测试仪进行. 用 CHI650 电化学分析仪 (上海辰华) 测试电极交流阻抗谱图 (开路电位), 室温下  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流充放电 3 次, 频率范围  $10^5 \text{ Hz} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ , 振幅 5 mV.

## 1.3 软包装电池性能

电池室温及低温性能测试采用自制  $\text{LiFePO}_4$  软包装电池 (设计容量 400 mAh), 电池的循环性能检测用电池程控测试仪 BS-9300R (广州擎天实业) 检测. 电池在不同温度下的充放电测量在 WD4003 高低温控制箱中进行. 电池的低温性能测量程序是在室温下以 1C 倍率充满电至 3.85 V, 然后置于所调控温度下搁置 4 h;  $0^\circ\text{C}$  以上低温放电时, 以 1C 倍率放电至 2.0 V; 在  $0^\circ\text{C}$  以下低温放电时, 以 0.2C 倍率放电至 1.8 V.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同电解液与 $\text{LiFePO}_4$ 正极的相容性

#### 1) 恒流充放电曲线

图 1 是使用不同电解液的  $\text{LiFePO}_4$  电极的首次充放电曲线. 由图 1 可以看出, 其首次充放电曲线都有一个平稳的 3.5 V 和 3.3 V 放电平台, 这一对平台对应  $\text{LiFePO}_4$  正极的充放电特征. 其充电容量都在  $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  以上, 首次放电容量在  $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  以上, 表明这几种电解液与  $\text{LiFePO}_4$  正极材料均有较好的相容性.

表 1 列出使用不同电解液  $\text{LiFePO}_4$  电极的首次充放电性能. 从表 1 中可以看出, 各电解液电极的首次充放电效率均保持于 88% ~ 91% 之间, 其中添加 EP 的四元电解液  $b_1 \sim b_3$  中首次充放电效率

均达 90% 以上, 而无 EP 的三元电解液 a 中电极首次充放电效率为 88.7%. 其首次充放电容量相差不大, 添加 EP 的电解液中电极首次充放电效率相对略高. EP 添加后电解液与正极  $\text{LiFePO}_4$  的相容性略有改善, 且 EP 含量对电池的充放电效率和室温容量影响不大.

#### 2) 循环伏安扫描曲线

图 2 给出  $\text{LiFePO}_4$  电极在两种电解液中的循

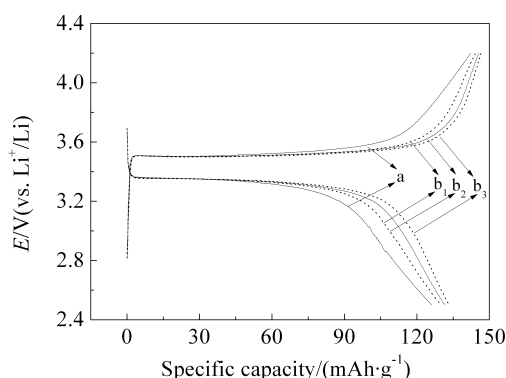


图 1 不同电解液  $\text{LiFePO}_4$  电极的首次充放电曲线

Fig. 1 The first charge-discharge curves of  $\text{LiFePO}_4$  using different electrolytes

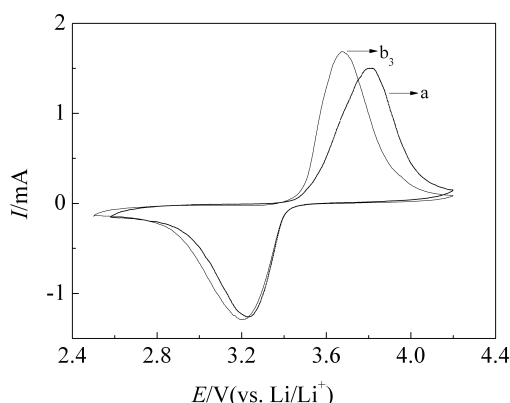


图 2 不同电解液中  $\text{LiFePO}_4$  正极的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of  $\text{LiFePO}_4$  electrode with different electrolytes

表 1 不同电解液  $\text{LiFePO}_4$  电极的首次充放电性能

Tab.1 First charge-discharge capacities of  $\text{Li/LiFePO}_4$  cell using different electrolytes

Electrolyte	First charge capacity/(mAh·g <sup>-1</sup> )	First discharge capacity/(mAh·g <sup>-1</sup> )	Efficiency/%
a	142.2	126.1	88.7
b <sub>1</sub>	144.2	130.1	90.2
b <sub>2</sub>	145.6	131.6	90.4
b <sub>3</sub>	146.7	133.3	90.9

环伏安曲线. 从图 2 中可以看出, LiFePO<sub>4</sub> 电极的循环伏安曲线有一对氧化还原峰, 分别位于 3.6 V 和 3.2 V, 对应着 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 氧化还原反应. 可以看出, 四元电解液 b<sub>3</sub> 中电极的氧化还原峰对称性更好, 氧化还原峰电位差值较小、可逆性好.

### 3) 交流阻抗谱图

图 3 是不同电解液中的 Li/LiFePO<sub>4</sub> 电极在室温和 -20 °C 的交流阻抗谱图. 从图 3 中可以看出, LiFePO<sub>4</sub> 电极的 Nyquist 图在高频区由一个压扁的半圆组成, 对应于电解液/电极表面钝化膜和双电层的电荷迁移反应, 在低频区是为一条斜线, 反映了锂离子在固相活性物质中的扩散<sup>[10]</sup>. 相应地, 高频区的半圆及等效电路原件包括 Li<sup>+</sup> 穿过界面的膜电阻( $R_f$ )及相应的电容以及电荷交换电阻( $R_a$ )以及相应的电容, 半圆的直径表示膜电阻与电荷转移电阻的和值; 低频区则涉及 Li<sup>+</sup> 扩散引起的 Warburg 阻抗. 从图 3 可以看出, 界面膜电阻和电荷传递电阻在低温下显著增加, 添加 EP 电解液的电池阻抗较低.

LiFePO<sub>4</sub> 电极充放电分别对应 Li<sup>+</sup> 在 LiFePO<sub>4</sub> 基体中的脱出和嵌入. 然而, 由于 LiFePO<sub>4</sub>/电解质

界面可能发生不可逆副反应导致 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒表面覆盖了一层钝化膜, 从而放电过程 Li<sup>+</sup> 的嵌脱过程可以描述为<sup>[11-13]</sup>: Li<sup>+</sup> 在电解液中的传输和扩散及在表面膜的迁移, 锂离子在表面膜/LiFePO<sub>4</sub> 界面的电荷交换和传递, 在固体的扩散和在晶格中的累积和消耗. 充电过程则相反.

温度降低, 膜电阻和电荷迁移电阻值增加, 极化增大. 低温下电解液的粘度增加, 电导率降低, 膜电阻和电荷交换电阻增加, 使电极欧姆极化和电化学极化均增大. 而四元电解液 b<sub>3</sub> 的膜电阻和电荷交换电阻相应较低.

## 2.2 不同电解液与石墨负极的相容性

### 1) 恒流充放电曲线

石墨在首次放电过程中在一定的电位下形成的固体电解质界面(SEI)膜对电池的性能有着重要的影响. 在首次充电过程要消耗一定量的锂离子且形成稳定的 SEI 膜, 故其初始充放电容量和充放电效率是衡量 SEI 膜性能好坏的重要指标之一.

图 4 为石墨负极在 4 种不同电解液中的首次充放电曲线, 可以看出, 随线性羧酸酯 EP 含量的增加, 石墨电极的首次充放电过程的可逆容量和充放电效率都有不同程度的提高. 这可能归因于随着线性羧酸酯 EP 含量的增加, 电解液的粘度降低, 其离子迁移速率增加.

表 2 列出 Li/石墨在不同电解液中的初始充放电容量及充放电效率. 从表 2 中可以看出, 石墨电极在 4 种电解液中的首次放电容量都在 340 mAh·g<sup>-1</sup> 以上, 接近石墨的理论容量 372 mAh·g<sup>-1</sup>, 而其充电容量也高于 300 mAh·g<sup>-1</sup>, 这表明 4 种电解液与石墨负极的相容性较好.

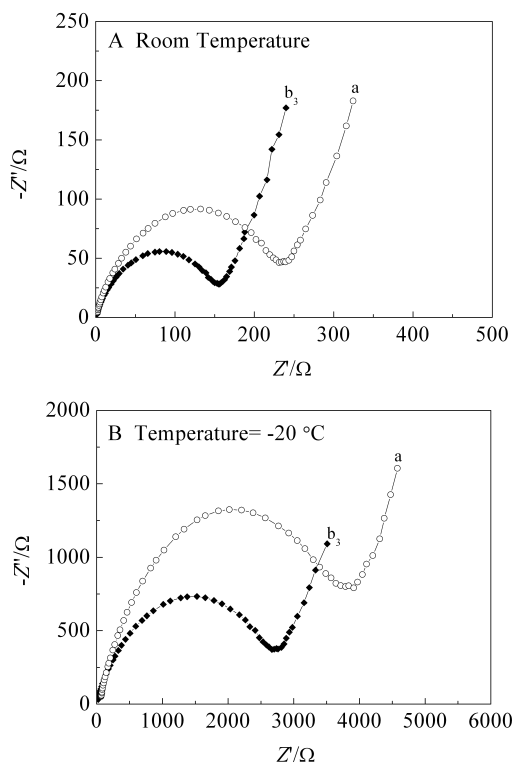


图 3 不同电解液 LiFePO<sub>4</sub> 正极的交流阻抗谱图

Fig. 3 The EIS of LiFePO<sub>4</sub> electrode with different electrolytes

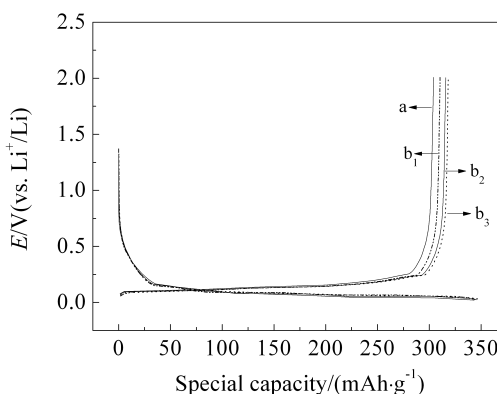


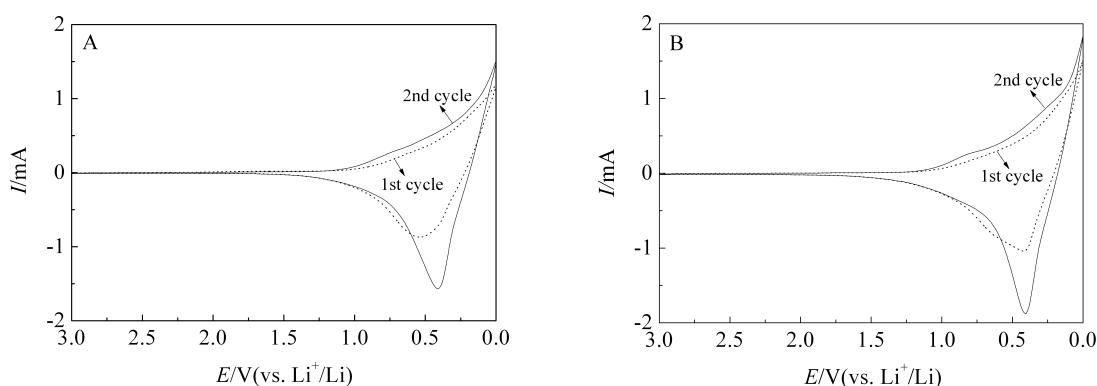
图 4 不同电解液的石墨负极的充放电曲线

Fig. 4 Charge-discharge curves of graphite electrode using different electrolytes

表 2 Li/石墨在不同电解液中的初始充放电容量及充放电效率

Tab. 2 The first charge-discharge capacities of Li/graphite using different electrolytes

Electrolyte	First charge capacity/(mAh·g <sup>-1</sup> )	First discharge capacity/(mAh·g <sup>-1</sup> )	Efficiency/%
a	343.3	304.1	88.6
b <sub>1</sub>	344.1	310.4	90.2
b <sub>2</sub>	345.8	315.9	91.4
b <sub>3</sub>	346.8	318.3	91.8

图 5 不同电解液中石墨负极的循环伏安曲线 A. 电解液 a; B. 电解液 b<sub>3</sub>Fig. 5 Cyclic voltammograms of graphite electrode with different electrolytes A. Electrolyte a; B. Electrolyte b<sub>3</sub>

## 2) 循环伏安曲线

图 5A、B 分别是石墨电极在三元电解液 a 与四元电解液 b<sub>3</sub> 中的前 2 周期循环伏安曲线, 电位范围为 3.0 ~ 0 V, 扫描速率 0.1 mV·s<sup>-1</sup>. 从图 5 中可以看出, 随着循环周期的增加, 氧化峰趋于尖锐, 表明其表面逐渐形成了优良的 SEI 膜, 氧化峰和还原峰的面积相差也减小, 循环效率增加. 两组曲线图形差别不大, 表明添加 EP 溶剂对石墨电极的循环性能没有大的影响.

## 2.3 不同电解液与锂离子电池室温电化学性能

自制软包装电池, 化成后 1C 倍率 500 周期循环充放电, 寿命曲线 (充放电电压区间 2.0 ~ 3.9 V) 如图 6 所示. 从图 6 中可以看出, 不同电解液锂离子电池经过 500 周期循环其容量均保持于额定容量的 80% 以上, 其循环寿命均较好.

表 3 列出不同电解液的锂离子电池的不同周

期循环的容量保持率. 可以看出, 四元电解液与三元电解液的电池相比差别不大, 略有提升. 在一定范围内, 溶剂 EP 的大量加入对 LiFePO<sub>4</sub>/石墨电池的循环性能没有大的影响.

## 2) 室温倍率放电性能

图 7 为不同电解液的锂离子电池室温下的倍率特性. 放电倍率增加, 极化增大, 使锂离子电池的放电容量和放电电压均有所降低.

三元电解液 a 的锂离子电池 0.2C、0.5C、1C、2C、3C 和 5C 倍率的放电容量分别为 479、470、457、422、409 和 406 mAh. 而四元电解液 b<sub>3</sub> 的锂离子电池 0.2C、0.5C、1C、2C、3C 和 5C 倍率的放电容量分别为 464、459、449、428、421 和 418 mAh.

表 4 列出不同电解液的锂离子电池室温下在不同倍率放电的性能比较. 从表 4 中可知, 四元电解液 b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub> 的锂离子电池在 1C 倍率放电容量分别为其 0.2C 倍率放电容量的 96.0% 和 96.7%, 有较

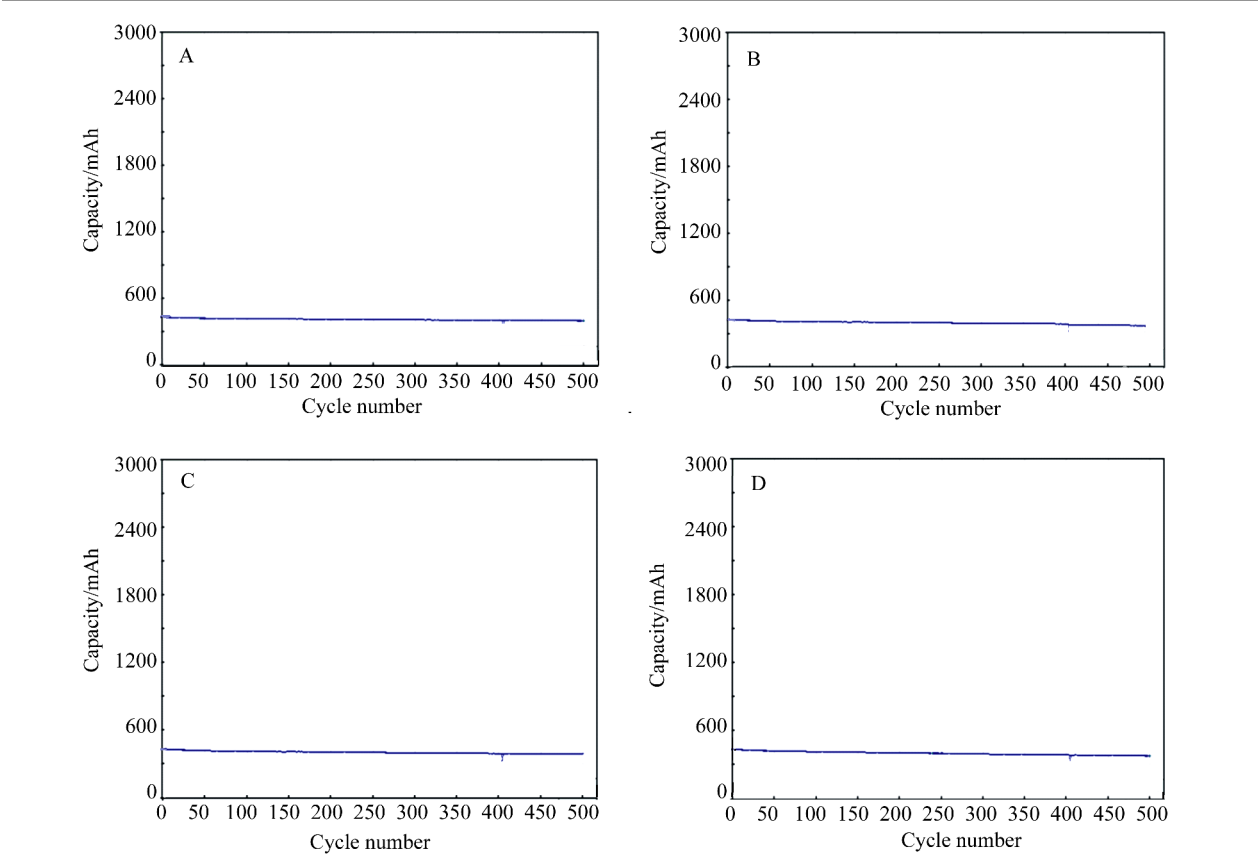


图 6 不同电解液锂离子电池室温下的循环寿命曲线  
A. 电解液 a; B. 电解液 b<sub>1</sub>; C. 电解液 b<sub>2</sub>; D. 电解液 b<sub>3</sub>

Fig. 6 Cycle performance of lithium ion batteries with different electrolytes at room temperature  
A. Electrolyte a; B. Electrolyte b<sub>1</sub>; C. Electrolyte b<sub>2</sub>; D. Electrolyte b<sub>3</sub>

表 3 不同电解液的锂离子电池的不同周期循环的容量保持率  
Tab. 3 Cycle performance of lithium ion batteries using different electrolytes

Electrolyte	Capacity retention/%					
	50 cycles	100 cycles	200 cycles	300 cycles	400 cycles	500 cycles
a	94.2	91.4	87.6	86.0	84.6	83.3
b <sub>1</sub>	94.0	91.9	88.9	86.8	85.2	83.7
b <sub>2</sub>	94.2	92.1	89.3	86.8	84.8	81.3
b <sub>3</sub>	93.9	91.8	88.7	86.9	85.4	84.0

好的倍率放电特性. 这是由于该电解液具有较高的离子电导率,可提高电池的充放电速率,实现电池可逆大电流充放电.

2.4 不同电解液的锂离子电池低温放电性能  
1)低温放电容量

图 8 为 4 种电解液的锂离子电池低温放电曲

线. 从图 8 中可以看出, 三元电解液 a 在室温、10℃、-10℃、-20℃、-30℃ 和 -40℃ 下锂离子电池放电容量分别为 398.8、295.2、257.1、180.7、90.8 和 30.8 mAh, 锂离子电池在 -20℃ 和 -30℃ 下放电容量已损失严重,-40℃ 已几乎不能放电. 添加 EP 的四元电解液的锂离子电池的低温性能则有显著改

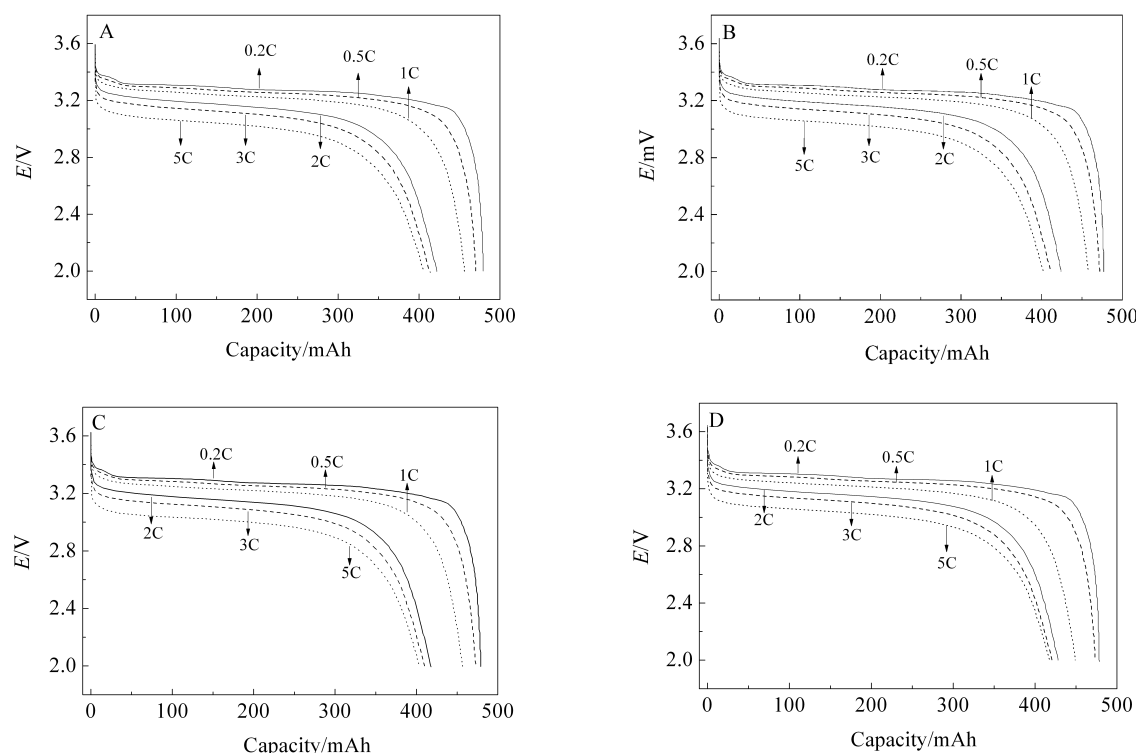


图 7 不同电解液锂离子电池室温倍率性能

A. 电解液 a; B. 电解液 b<sub>1</sub>; C. 电解液 b<sub>2</sub>; D. 电解液 b<sub>3</sub>

Fig. 7 Rate performance of lithium ion batteries with different electrolytes at room temperature

A. Electrolyte a; B. Electrolyte b<sub>1</sub>; C. Electrolyte b<sub>2</sub>; D. Electrolyte b<sub>3</sub>

表 4 不同电解液的锂离子电池室温下在不同倍率放电的性能比较

Tab. 4 Rate performance of lithium ion batteries with different electrolytes at room temperature

Electrolyte	Rate performance/%				
	1C/0.2C	1C/0.5C	2C/1C	3C/1C	5C/1C
a	95.4	97.2	92.3	89.6	88.8
b <sub>1</sub>	95.4	96.6	91.5	89.7	88.4
b <sub>2</sub>	96.0	97.0	92.6	89.7	89.0
b <sub>3</sub>	96.7	97.7	95.3	93.8	93.1

善, 电解液 b<sub>1</sub> 在室温 ~ -40 °C 下电池放电容量依次为 402.8、310.8、285.6、223.0、175.1 和 141.8 mAh; 电解液 b<sub>2</sub> 在室温 ~ -40 °C 下电池放电容量依次为 399.7、323.4、298.0、233.2、182.8 和 148.86 mAh; 电解液 b<sub>3</sub> 在室温 ~ -40 °C 下电池放电容量即为 396.9、329.1、300.2、234.3、184.0 和 149.3 mAh.

温度降低, 锂离子电池的放电电压和放电容量均有所降低, EP 含量对电池低温性能有较大的影

响. EP 含量增加, 降低了电解液体系的粘度, 更利于锂离子迁移, 即减缓了低温极化. 显然, EP 含量较高的两种电解液 b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub> 的电池低温性能更优.

图 9 为三元电解液 a 和四元电解液 b<sub>1</sub> ~ b<sub>3</sub> 的锂离子电池低温相对放电容量 (以 25 °C 放电容量为基准). 从图 9 中可以看出, 高于 -10 °C 时, 4 种电解液的锂离子电池均表现出了较好性能, 相对容量均在 64% 以上; 温度降至 -20 °C, 三元电解液(a) 的电池相对容量为 45.3%, 而四元电解液 b<sub>1</sub> ~ b<sub>3</sub> 锂

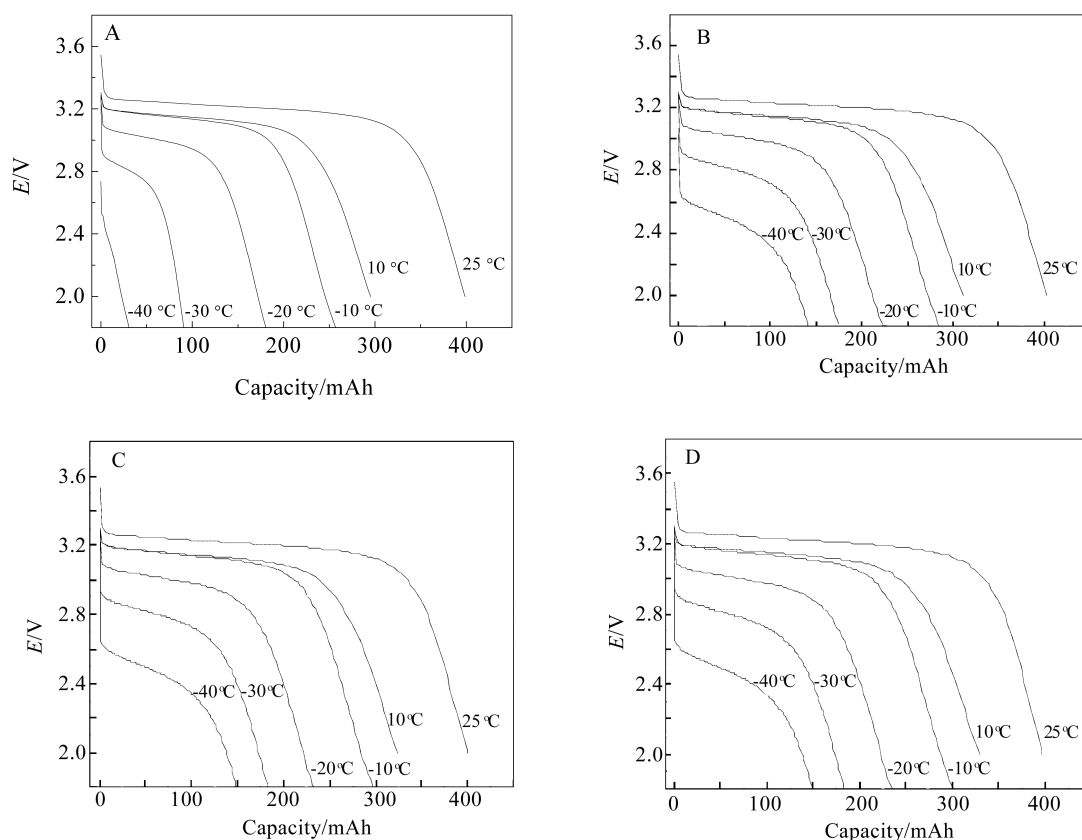


图8 不同电解液的锂离子电池在不同温度下的放电曲线

A. 电解液 a; B. 电解液  $b_1$ ; C. 电解液  $b_2$ ; D. 电解液  $b_3$ 

Fig. 8 Discharge curves of lithium ion batteries with different electrolytes at various temperatures

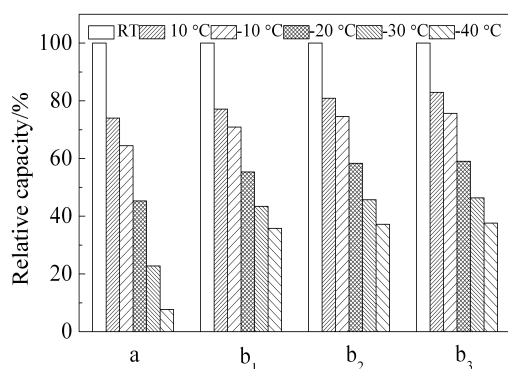
A. Electrolyte a; B. Electrolyte  $b_1$ ; C. Electrolyte  $b_2$ ; D. Electrolyte  $b_3$ 

图9 不同电解液的锂离子电池的低温相对放电容量

Fig. 9 Relative capacity of lithium ion batteries with different electrolytes at various temperatures

离子电池相对容量均在 55% 以上;  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 三元电解液 a 的锂离子电池放电容量损失严重, 其相对容量只有 22.8%, 而四元电解液  $b_1 \sim b_3$  的锂离子电池相对容量均在 43% 以上;  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下, 三元电

解液 a 锂离子电池已不能放电, 而四元电解液  $b_1 \sim b_3$  的锂离子电池相对容量分别为 35.8%、37.2% 和 37.6%, 呈现较好的低温性能。

## 2) 低温放电电压

电池放电中值电压为放电容量达到终止容量一半时相对应的电压值, 通过考察电池的中值电压可以简明评价电池低温性能。温度降低, 锂离子电池放电的中值电压不断下降。

表 5 列出不同电解液锂离子电池低温平台电压。温度  $> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 各电池的中值电压均在 3.0 V 以上; 温度降至  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 电解液 a 的电池放电中值电压降至 2.8 V, 而电解液  $b_1 \sim b_3$  的电池放电中值电压则保持在 2.9 V 以上;  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 电解液 a 的电池放电中值电压降至 2.5 V, 而电解液  $b_1 \sim b_3$  的电池放电中值电压均在 2.8 V 以上;  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 电解液 a 的电池中值电压迅速降低至 2.2 V 左右, 而电解液  $b_1 \sim b_3$  的电池放电中值电压均在 2.5 V 以上; 在  $-40$

表 5 不同电解液锂离子电池低温平台电压

Tab. 5 Middle discharge voltage of lithium ion batteries with different electrolytes at various temperatures

Electrolyte	Middle discharge voltage/V					
	25 °C	10 °C	-10 °C	-20 °C	-30 °C	-40 °C
a	3.2	3.1	2.8	2.5	2.2	—
b <sub>1</sub>	3.2	3.1	2.9	2.8	2.5	2.4
b <sub>2</sub>	3.2	3.1	2.9	2.8	2.6	2.4
b <sub>3</sub>	3.2	3.1	3.0	2.8	2.6	2.5

°C, 电解液 a 电池已不能放电, 而 b<sub>1</sub> ~ b<sub>3</sub> 的电池放电中值电压分别为 2.4、2.4 和 2.5 V.

可以发现, 四元电解液 b<sub>1</sub> ~ b<sub>3</sub> 的电池放电平均电压高于三元电解液 a 的放电平均电压, 四元电解液电池低温性能相对更好一些.

### 3 结 论

在碳酸酯中添加线性羧酸酯 EP 的电解液与 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料和负极石墨材料均有良好的兼容性. 添加一定量 EP, 可降低电解液体系粘度, 更利于锂离子的迁移, 改善 LiFePO<sub>4</sub> 锂离子电池的低温性能. 以 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub>/(EC:EMC:DMC:EP = 1:1:1:3, by mass) 电解液的石墨/LiFePO<sub>4</sub> 锂离子电池在 10 °C(1C)、-10 °C(0.2C)、-20 °C(0.2C)、-30 °C(0.2C) 和 -40 °C(0.2C) 下的相对放电容量(以 25 °C 放电容量为基准容量) 分别为 82.9%、75.6%、59.0%、46.4% 和 37.6%.

### 参考文献(References):

- [1] Plichta E J, Behl W K. A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 88(2): 192-196.
- [2] Plichta E J, Hendrickson M, Thompson R, et al. Development of low temperature Li-ion electrolytes for NASA and DOD applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 94(2): 160-162.
- [3] Herreyre S, Huchet O, Barusseau S, et al. New Li-ion electrolytes for low temperature applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 576-580.
- [4] Zhang S S, Xu K, Allen J L, et al. Effect of propylene carbonate on the low temperature performance of Li-ion cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 110(1): 216-221.
- [5] Zhang S S, Xu K, Jow T R. Tris (2,2,2-trifluoroethyl) phosphite as a co-solvent for nonflammable electrolytes in Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 113(1): 166-172.
- [6] Zhang S S, Xu K, Jow T R. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(7): 1057-1061.
- [7] Zhang S S, Jow T R, Amine K, et al. LiPF<sub>6</sub>-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 107(1): 18-23.
- [8] Blomgren G E. Electrolytes for advanced batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 112-118.
- [9] Kim H. The insertion mechanism of lithium into Mg<sub>2</sub>Si anode material for Li-ion batteries [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1999, 146(12): 4401-4405.
- [10] Levi M D, Aurbach D. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(23): 4630-4640.
- [11] Tang K, Yu X Q, Sun J P, et al. Kinetic analysis on LiFePO<sub>4</sub> thin films by CV, GITT, and EIS [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 4869-4875.
- [12] Liao L X, Cheng X Q, Ma Y L, et al. Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive to improve low temperature performance of LiFePO<sub>4</sub> electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87: 466-472.
- [13] Aurbach D, Levi M D, Levi E. Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1998, 145: 3024-3034.



## Effect of Ethyl Propionate on Low-Temperature Performance of LiFePO<sub>4</sub>-Based Li-Ion Battery

LI Xiao-ping<sup>1,2\*</sup>, HAO Lian-sheng<sup>1</sup>, LI Wei-shan<sup>1\*</sup>, XU Meng-qing<sup>1</sup>, XING Li-dan<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangdong, Guangzhou 510006, China;

2. Mcnair New Power Co., Ltd, Guangdong, Dongguan 523800, China)

**Abstract:** A linear carboxylic ester ethyl propionate (EP), was used as the co-solvent of carbonates, ethylene carbonate (EC), ethyl-methyl carbonate (EMC) and dimethyl carbonate (DMC), and its effect on low-temperature performance of LiFePO<sub>4</sub>-based Li-ion battery was studied by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge-discharge test. The application of EP enhances the ionic conductivity of the electrolyte, improves the compatibility of the electrolyte with both LiFePO<sub>4</sub> and graphite materials, and thus improves the low-temperature performance of LiFePO<sub>4</sub>-based Li-ion battery. The Li-ion battery using the optimized electrolyte of 1 mol · L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub>/EC:EMC:DMC:EP (1:1:1:3) shows the capacity retention of 82.9%, 75.6%, 59.0%, 46.4%, and 37.6% of discharge capacity at room temperature when discharged at 10 °C (1C), -10 °C (0.2C), -20 °C (0.2C), -30 °C (0.2C), and -40 °C (0.2C), respectively.

**Key words:** lithium ion battery; LiFePO<sub>4</sub>; low-temperature performance; ethyl propionate