

Electrochemical Performances of LiODFB-Based Electrolytes

Shi-you Li¹, Jie Fan^{1,2}, Xiao-ling Cui¹, Xiao-li Xu¹, Li-ping Mao¹, Fa-qiang Li²

¹College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, China

²Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, China

Email: sylilw@yahoo.com.cn

Abstract: LiBC₂O₄F₂ (LiODFB) as electrolyte material for lithium ion battery was synthesized from self-made BF₃, and was used to prepare following electrolytes, 0.7 mol L⁻¹ LiODFB/ethylene carbonate (EC) + ethyl methyl carbonate (EMC) + dimethyl carbonate (DMC) and 0.7 mol L⁻¹ LiODFB/propylene carbonate (PC) + EMC + DMC. Conductivities κ of these electrolytes were tested, and the change law of κ with temperature θ was fitted. These electrolytes were used to assemble LiFePO₄/Li cells which cycling performances, high and low temperature performances and rate performances were tested. Contrast to the comparing cells with the electrolyte system of LiBC₄O₈ (LiBOB) or LiPF₆, LiODFB cells showed most excellent rate performances. Moreover, LiODFB cells' using life and low temperature performances were very similar to LiPF₆ cells, and better than LiBOB cells, meanwhile, LiODFB cells' high temperature performances were very similar to LiBOB cells, and better than LiPF₆ cells. This paper not only proves that LiODFB is an very promising alternative salt for lithium ion chemistry, but also provides appropriate solvent to exert LiODFB's electrochemical performance.

Keywords: lithium oxalyldifluoroborate (LiODFB); lithium bis(oxalate)borate (LiBOB); LiPF₆; electrolytes

LiBC₂O₄F₂ 电解液的电化学性能研究

李世友¹, 樊洁^{1,2}, 崔孝玲¹, 徐晓莉¹, 毛丽萍¹, 李法强²

¹兰州理工大学石油化工学院, 兰州, 中国, 730050

²中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 中国, 810008

Email: sylilw@yahoo.com.cn

摘要: 利用自制 BF₃ 气体, 制备出了满足锂离子二次电池要求的 LiBC₂O₄F₂ (LiODFB) 产品。测试了 0.7 mol L⁻¹ LiODFB/碳酸乙烯酯 (EC) + 碳酸二甲酯 (DMC) + 碳酸甲乙酯 (EMC)、0.7 mol L⁻¹ LiODFB/碳酸丙烯酯 (PC) + DMC + EMC 电解液在 -30.0 ~ 60.0 °C 范围内的电导率, 并对电导率随温度变化关系进行了拟合。以上述电解液组装 LiFePO₄/Li 电池, 并测试其循环性能、倍率性能及高低温性能。与 LiBC₄O₈ (LiBOB) 及 LiPF₆ 电池比较后发现, LiODFB 电池不但具有最佳的倍率性能, 且其使用寿命及低温性能接近 LiPF₆ 电池而优于 LiBOB 电池, 高温性能接近 LiBOB 电池而优于 LiPF₆ 电池。研究结果预示了新型锂盐 LiODFB 的良好应用前景, 给出了能较好发挥其电化学性能的电解液体系组成。

关键词: 草酸二氟硼酸锂; 双乙二酸硼酸锂; LiPF₆; 电解液

1 引言

随着便携式电子设备、混合动力汽车、电动汽车及空间技术等快速发展, 锂离子二次电池正对国民经济发挥着越来越重要的作用^[1]。相对于正极材料和负极材料, 电解液材料长期一直未得到广大科研工作者的重

视, 已成为限制锂离子二次电池进一步发展的瓶颈。目前应用电解液, 溶剂为按一定比例混合的链状及环状碳酸酯, 溶质则主要为 LiPF₆。但 LiPF₆ 的热稳定性较差且易潮解, 热分解及潮解产物均会破坏电池性能并对环境造成污染。此外, 其必须与碳酸乙烯酯 (EC) 合用才能在碳负极表面形成稳定的固体电解质界面膜 (SEI 膜), 而 EC 的熔点为 37 °C, 严重限制了电池的低温性能。近年来受关注最多的双乙二酸硼酸锂 (LiBC₄O₈, 简称

基金项目: 国家自然科学基金 (20961004); 兰州理工大学科研发展基金 (SB05200903); 中科院“西部之光” (2010 年度)

LiBOB, 结构式见图 1), 具有电化学窗口宽, 热分解温度高, 即使在纯的碳酸丙烯酯 (PC, 熔点 -49°C) 中仍能在碳负极表面能形成稳定的 SEI 膜及环境友好等优点 [2], 但同时也具有在低介电常数溶剂 (链状碳酸酯) 中溶解度低, 在负极表面所形成 SEI 膜阻抗过高, 低温容量保持率及大倍率放电能力较差等缺点^[2-3]。新型电解质草酸二氟硼酸锂 ($\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$, 简称 LiODFB, 结构式见图 1) 即保持了 LiBOB 的优点, 又可显著降低电池负极表面的成膜阻抗, 极有可能取代 LiPF_6 成为主流电解质锂盐^[4-5]。本文利用自制 BF_3 气体, 制备出了满足锂离子二次电池要求的 LiODFB 产品。对基于 LiODFB 电解液的电化学性能进行了系统研究, 并将这些性能与 LiPF_6 、LiBOB 电解液进行比较, 得出了 LiODFB 电解液的主要优缺点, 预测了其应用前景。

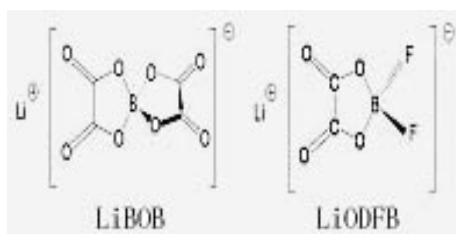


Figure 1. Structures of lithium salts

图 1. 锂盐结构

2 实验

2.1 锂盐的制备

LiODFB 的制备: 按摩尔比 1: 3: 10 混合 B_2O_3 、萤石 (CaF_2) 及浓 H_2SO_4 , 并加入少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 于 140°C 下共热制备 BF_3 气体, 所得 BF_3 气体顺次经过浓 H_2SO_4 - H_2O_2 混合液 (体积比 500: 1)、 P_2O_5 干燥管、稳压缓冲罐后, 缓慢通入预先加热至 70°C 并处于回流状态的 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -乙腈悬浮液。反应 15 h 后于 0°C 过滤。滤液浓缩至恰好有白色固体析出时, 于 -30°C 下结晶, 得白色固体。将所得固体 150°C 真空干燥 24 h, 并以乙腈重结晶一次, 得纯度不低于 99.3% 的 LiODFB 固体粉末, 于 ZKX 型真空手套箱 (南京产) 中保存备用。

LiBOB 的制备参照文献 6 进行, 所得 LiBOB 产品纯度不低于 99.5%。

2.2 电解液的配制及电导率测试

在真空干燥箱中, 分别配制锂盐浓度为 0.7 mol L^{-1} 的三元溶剂电解液 (溶剂按等体积比混合): LiODFB/EC+碳酸二甲酯 (DMC)+碳酸甲乙酯 (EMC) (简称 FBE)、LiODFB/PC+DMC+EMC (简称 FBP)、LiBOB/EC+DMC+EMC (简称 BE) 及 LiBOB/PC+DMC+EMC (简称 BP)。主体组成为 1.0 mol L^{-1} LiPF_6 /EC+DMC+EMC (简称 FE) 的电解液, 由国内某公司购买后直接使用。

电导率测试以 DDSJ-308 型电导率仪 (上海产) 进行。

2.3 电池性能测试

以上述电解液组装 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 实验电池, 并以 CT2001A 型电池测试系统 (武汉产) 进行电池循环性能、倍率性能及高低温性能测试。测试电池截至电压为 $4.2\text{--}2.7\text{ V}$, 室温约为 30°C 。循环寿命测试的终止条件: 电池放电容量低于其前 20 个循环平均容量的 85%。不同温度下放电容量操作条件: 电池充满电后, 定温下放置 2 h 后进行放电。

3 结果与讨论

3.1 电导率

不同电解液在不同温度 θ ($-30.0\sim 60.0^{\circ}\text{C}$) 下的电导率 κ 如图 2 所示。

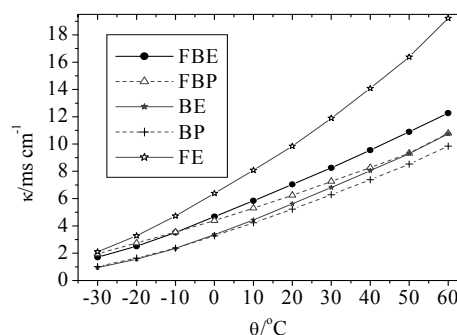


Figure 2. Change of κ of various electrolyte systems at different θ

图 2. 不同电解液在不同温度下的电导率

各电解液电导率随温度变化曲线均较光滑, 说明在此温度范围内无相变过程发生。在任一温度下, LiODFB 电解液的电导率高于 LiBOB 电解液, 但低于 LiPF_6 电解液。原因为: LiODFB 在三元溶剂体系中的溶解度大于 LiBOB 而小于 LiPF_6 , 而溶解度大的锂盐

更易形成有利于离子移动的溶剂分离离子对 $[Li^+S_n[X^-]]$ (S 为溶剂, n 为分子数, X 为阴离子)^[7]。当温度高于-10℃时, FBE、BE 体系电导率分别高于 FBP、BP 体系; 当温度低于-10℃时则相反。原因为: EC 偶极距 ($1.60 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$) 大于 PC ($1.40 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$), 高温下有利于锂盐溶解; 而 EC 熔点远高于 PC, 低温下含 EC 电解液的黏度较高, 更易形成 $[Li_2X]^+S_n$ 及 $[LiX_2]^-S_n$ 三合离子对, 从而极大减少溶液中自由离子的数量。

为进一步寻找 κ 与 θ 间的关系式, 分别选用多项式、Arrhenius 方程及 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 方程 (式 1~3) 进行拟合。式中 i 为整数, A_i 为多项式系数, A 及 k_0 为常数, $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, E_k (J/mol) 为电导活化能, θ_0 (°C) 为电导率为 0 时的温度, 其值由式(1)求得。

$$k = \sum_{i=0}^i A_i \theta^i \tag{1}$$

$$k = A \exp\left[-\frac{E_k}{R(\theta + 273.15)}\right] \tag{2}$$

$$k(\theta + 273.15)^{0.5} = k_0 \exp\left[-\frac{E_k}{R(\theta - \theta_0 + 273.15)}\right] \tag{3}$$

当 $i=2$ 时, 式(1)相关系数 r 已达到 0.9999, 故可用二次方程对 κ 与 θ 关系进行拟合, 结果见表 1。

Table 1. Fitting parameters by quadratic polynomial

表 1. 二次方程拟合参数

电解液	A_2	A_1	A_0	r
FBE	0.0003	0.1105	4.679	0.9999
PBP	0.0003	0.0877	4.3653	0.9999
BE	0.0004	0.0983	3.4141	0.9999
BP	0.0004	0.0881	3.2887	0.9999
FE	0.0008	0.1635	6.2738	0.9999

Table 2. Fitting parameters by Arrhenius equation

表 2. Arrhenius 方程拟合参数

电解液	-30.0~60.0℃		-30.0~10.0℃	
	$E_k/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	$E_k/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	r
FBE	14514.6	0.9931	17744.6	0.9990
PBP	12367.1	0.9965	14221.1	0.9990
BE	17808.6	0.9915	22101.1	0.9991
BP	16538.2	0.9924	20354.3	0.9990
FE	16048.9	0.9944	19321.4	0.9990

Table 3. Fitting parameters by VTF equation

表 3. VTF 方程拟合参数

电解液	$\theta_0/\text{°C}$	-30.0~60.0℃		10.0~60.0℃	
		$E_k/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	$E_k/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	r
FBE	-48.8	21556.9	0.9930	17303.1	0.9994
PBP	-63.6	20310.3	0.9962	17874.3	0.9994
BE	-41.9	25000.2	0.9914	18486.2	0.9990
BP	-47.6	24162.1	0.9922	19284.3	0.9994
FE	-51.2	24009.2	0.9941	20163.1	0.9999

对式 (2) 及 (3), 以 $\ln \kappa$ 对 $1/(\theta+273.15)$ 作图, 或以 $\ln[\kappa(\theta+273.15)^{0.5}]$ 对 $1/(\theta-\theta_0+273.15)$ 作图, 均应得到斜率为 $-E_k/R$ 的直线。拟合结果分别如表 2 及表 3 所示。若要求每组拟合结果的 r 均达到 0.999, 发现当 θ 在-30.0~10.0℃范围内时, κ 随 θ 变化符合 Arrhenius 方程, 而在 10.0~60.0℃范围内时, κ 随 θ 变化更符合 VTF 方程。说明 θ 较低时, κ 主要受离子热运动影响; 而 θ 较高时, κ 主要受 Li^+ 配体数目的影响。

3.2 LiFePO₄/Li 电池循环性能

不同电解液所组装 LiFePO₄/Li 电池在室温, 0.4 C 下放电曲线如图 3 所示。

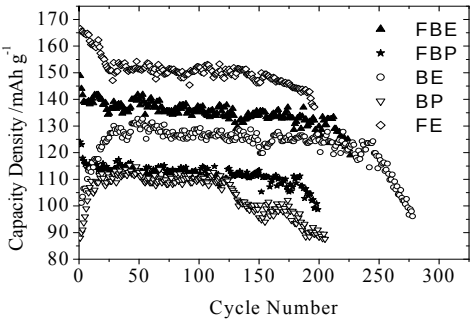


Figure 3. The discharge profiles of LiFePO₄/Li cells with various electrolyte systems

图 3. 不同电解液所组装 LiFePO₄/Li 电池循环放电曲线

比较 FBE、BE、FE 三种电池, 发现当溶剂体系相同时, LiBOB 电池循环性能最好, LiPF₆ 电池放电

比容量最高, 而 LiODFB 电池性质介于两者之间。原因为: 电解液电导率较小者, 电池极化较大, 充放电过程活性物质利用不完全, 放电深度较浅, 故循环性能较好而放电比容量较低。比较三者循环过程的总放电比容量, 发现 FE 与 FBE 电池几乎相当 (约为 $29000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 均高于 BE 电池 (约为 $20000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。说明室温下 LiODFB 电池循环放电性能已接近 LiPF_6 电池, 其使用寿命优于 LiBOB 电池。比较 FE 与 FP 两种电池, 发现 EC 较 PC 更能保证电池的放电比容量及循环次数, 这一方面是因为室温下 EC 电解液电导率更高, 另一方面可能是因为 PC 的分解产物影响了循环过程中 Li^+ 的插入和脱出。

3.3 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池倍率性能

不同电解液所组装 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池在室温, 不同倍率 (0.1 C, 0.4 C, 1 C, 1.5 C) 下放电曲线如图 4 所示 (以室温下 0.4 C 放电比容量 $C_{0.4}$ 作为参照, 即 $C_{0.4}=1$)。可见, LiODFB 两种电解液的电池倍率放电性能几乎相当, 且明显优于 LiBOB 及 LiPF_6 电池。如 1.5 C 放电时, FBE、FBP 电池可保持 0.4 C 放电容量的 76% 与 74%, 而此时 BE、BF 及 FE 电池则仅为 66%、68%、69%。原因为: 与 LiBOB 电解液相比, LiODFB 电解液的电导率更大, 电极极化更小; 与 LiPF_6 电解液相比, LiODFB 电解液的电极界面膜更为稳定有效^[8]。

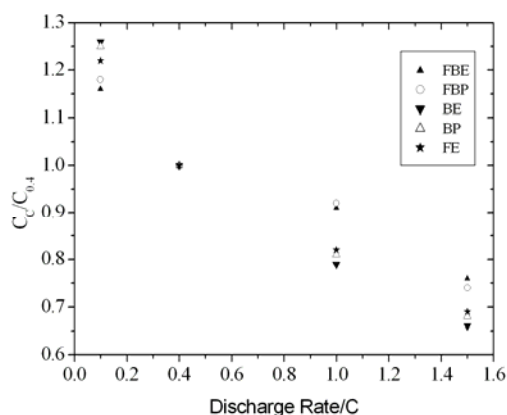


Figure 4. The discharge capacity retention of $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ cells with different discharge rates

图 4. $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池倍率放电容量保持率

3.4 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池高低温性能

不同电解液所组装 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池在 0.4 C, 不同温度 (-30°C , -20°C , 0°C , 室温, 45°C , 60°C) 下放电曲线如图 5 所示 (以 0.4 C 室温下放电比容量 C_{30} 作为参照, 即 $C_{30}=1$)。可见, 高温下, LiODFB 电池性能与 LiBOB 电池相近。如 60°C 时, FBE、BE 电池的容量保持率分别为 125%、122%, 均大于 100%。原因为: 随温度升高, 电导率增大, 电池极化内阻减小, 放电容量升高。但 LiPF_6 电池高温容量保持率欠佳, 60°C 时仅为 80%, 原因为: 高温下 LiPF_6 部分热分解, 破坏了电池性能, 而且这种破坏是不可逆的。也就是说, 当电池在 60°C 循环后再进行室温充放电, 仅 LiODFB 及 LiBOB 电池可较好的恢复到原来状态。低温下, LiODFB 电池性能与 LiPF_6 电池相近。如即使温度降低为 -30°C , FBE、FBP、FE 电池仍可保持室温容量的 65%、70%、68%, 远高于 BE、BP 的 41%、21%。这一方面是由于 LiBOB 电解液低温电导率较低, 致使锂离子迁移速率远低于活性物质中锂的插入或脱嵌速率, 进而造成更多的活性物质难以被有效利用; 另一方面是由于 LiBOB 溶解度较低, 在低温下部分析出 (PC 对锂盐溶解能力较 EC 小, 锂盐更易析出, 造成虽然低温下 BP 电导率较 BE 高, 但其电池容量保持率却低), 析出的固体覆盖在电极表面影响了活性物质与电解液的直接接触或堵塞了隔膜孔道而使电池内阻增大。

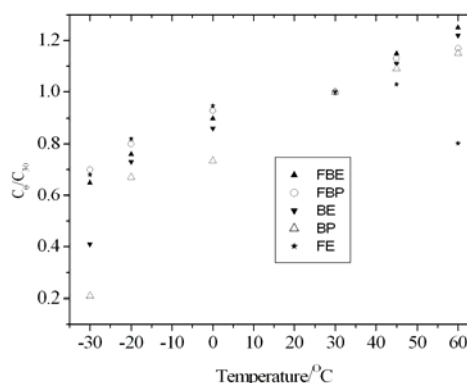


Figure 5. The discharge capacity retention of $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ cells at different temperature

图 5. $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池高低温放电容量保持率

4 结论

利用自制 BF_3 气体, 制备出了满足锂离子二次电池要求的 LiODFB 产品。将自制 LiODFB 配制成 FBE 与 FBP 两种电解液, 发现电解液的电导率高于 LiBOB 电解液, 进一步研究发现, 电导率随温度变化关系在低温下符合 Arrhenius 方程, 高温下符合 VTF 方程。以 FBE、FBP 组装 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 实验电池, 并与 BE、BP、FE 电池比较, 发现 LiODFB 电池不但具有最佳的倍率性能, 且其使用寿命及低温性能接近 LiPF_6 电池而高于 LiBOB 电池, 高温性能接近 LiBOB 电池而优于 LiPF_6 电池。即基于新型锂盐 LiODFB 的两种电解液 FBE 与 FBP, 可实现电池的大功率放电及在更宽温度范围内正常工作, 极具应用前景。

References (参考文献)

- [1] M. Armand, J.-M. Tarascon. Building Better Batteries[J]. *Nature*, 2008, 451: 652-657.
- [2] K Xu, S S Zhang, U Lee, J. L. Allen, T. R. Jow. LiBOB: Is It an Alternative Salt for Lithium Ion Chemistry[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1-2): 79-85.
- [3] M. S. Ding, K. Xu, T. R. Jow. Conductivity and Viscosity of PC-DEC and PC-EC Solutions of LiBOB[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(1): A132-A140.
- [4] S S. Zhang. Electrochemical Study of the Formation of a Solid Electrolyte Interface on Graphite in a $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ -based Electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 713 - 718.
- [5] Xiaoling Cui, Shiyu Li, Jianguo Luo. A Novel Type of Electrolyte for Lithium Ion Secondary Battery-Lithium Oxalyldifluoroborate[J]. *Battery Bimonthly*, 2009, 39(4): 233-235(Ch).
崔孝玲, 李世友, 骆建国. 电解质锂盐草酸二氟硼酸锂的研究进展[J]. *电池*, 2009, 39(4): 233-235.
- [6] S. Y. Li, P. H. Ma, S. T. Song, Q. D. Ren, Q. F. Li. Conductivity of LiBOB in Various Ternary Solvent Blends and the Electrochemical Performance of LiBOB-PC/EMC/DMC Used in Li/MCMB and $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ Cells[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, 44(10): 1144-1148.
- [7] Deng Ling-Feng, Chen Hong. Electrochemical Properties of $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ Organic Electrolytes for Lithium Batteries[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(9): 1646-1650(Ch).
邓凌峰, 陈洪. 锂电池用草酸二氟硼酸锂有机电解液的电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(9): 1646-1650.
- [8] S. S. Zhang. An Unique Lithium Salt for the Improved Electrolyte of Li-ion Battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8: 1423-1428.