

Study on Decomposition of LiODFB Used as Electrolyte Lithium Salt of Lithium Ion Batteries

Guo-feng Jia^{1,2}, Fa-qiang Li¹, Zheng-jun Peng¹, Lei-lei Yang^{1,2}, Shi-you Li³

¹Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai, China

²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

³College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, China

Email: ¹jiaguofeng5419@163.com, ²lithii@isl.ac.cn, ³junz321142@sohu.com, ⁴yangleilei5250@126.com, ⁵sylihw@yahoo.com.cn

Abstract: Lithium-difluoro(oxalato)borate (LiODFB) become a potential electrolyte lithium salt for LiPF₆ due to its unique chemical structure which combined advantages of Lithium-bis (oxalato) borate (LiBOB) and Lithium Tetrafluoroborate (LiBF₄). The thermal decomposition process of LiODFB was analyzed by Thermal Gravimetric-Differential Thermal Gravimetric (TG-DTG) and Thermal Gravimetric coupled with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (TG-FTIR). Results showed that the decomposition reaction of LiODFB at 240 °C, and at 600 °C decomposed completely. The thermal decomposed products were BF₃, CO, CO₂, and the final remains were LiF and LiBO₂.

Keywords: Lithium-Ion Battery; Electrolyte Lithium Salt; LiODFB; Thermal Decomposition

锂二次电池电解质锂盐 LiODFB 的热分解研究

贾国凤^{1,2}, 李法强^{1*}, 彭正军¹, 杨雷雷^{1,2}, 李世友³

¹中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 中国, 810008

²中国科学院研究生院, 北京, 中国, 100039

³兰州理工大学石油化工学院, 兰州, 中国, 730050

Email: ¹jiaguofeng5419@163.com, ²lithii@isl.ac.cn, ³junz321142@sohu.com, ⁴yangleilei5250@126.com, ⁵sylihw@yahoo.com.cn

摘要: 二氟草酸硼酸锂 (LiODFB) 由于其独特的化学结构, 使其结合了双乙二酸硼酸锂 (LiBOB) 和四氟硼酸锂 (LiBF₄) 的优势, 成为极有希望代替六氟磷酸锂 (LiPF₆) 的新型电解质锂盐。本文利用热重 (TG-DTG) 和热重-傅立叶变换红外联用技术 (TG-FTIR) 分析了 LiODFB 的热稳定性, 并对其热分解过程进行了讨论。实验结果表明, LiODFB 的热分解起始温度为 240 °C, 600 °C 分解完全; 其热分解产物为 BF₃、CO、CO₂, 最终的固相分解产物为 LiF 和 LiBO₂。

关键词: 锂离子电池; 电解质锂盐; 二氟草酸硼酸锂; 热分解

1. 引言

锂离子电池是二十世纪 90 年代出现的高能绿色环保电池。作为其重要组成部分之一的电解质锂盐是完成电化学反应不可缺少的部分, 其性能的好坏将直接影响锂离子电池性能的优化和提高^[1]。电解质体系的优化代表着最近几年世界锂离子电池发展的主要方向和正在取得的重要进展^[2], 从简单的无机锂盐如六氟磷酸锂 (LiPF₆)、四氟硼酸锂 (LiBF₄) 等, 到氟烷基磷酸锂 (Li[PF_a(CH_bF_c(CF₃)_d)_e]) (其中, a=1、2、3、4 或 5; b=0、1; c=0、1、2、3; d=0、1、2、3; e=1、2、3、4), 再到新型锂盐双乙二酸硼酸锂 (LiBOB) 和二氟草酸硼

酸锂 (LiODFB)。作为性能优良的电解质锂盐应具有以下特点^[3]: (1)易溶于有机溶剂, 易于解离, 以保证电解液有较好的电导率。(2)具有较好的氧化稳定性、热稳定及化学稳定性。(3)具有一定还原稳定性, 还原产物有利于 SEI (Solid Electrolyte Interface) 膜性能的改善。研究表明, 电解质的组成、化学配比和结构决定着电解质的性能, 从而最终影响锂离子电池的性能^[2]。

自锂离子电池商品化以来, 一直以 LiPF₆^[4]作为其主要的电解质锂盐, 但 LiPF₆ 极易吸潮, 易分解为 PF₅ 和 LiF, 热稳定性差; 且其只有在碳酸乙烯酯 (EC) 中使用才能在负极形成有效的 SEI 膜, 而 EC 的熔点为 37°C, 对电池的低温使用造成影响。近几年研究的热点主要是 LiBOB 和 LiODFB。LiBOB^[5-7]能够在纯碳酸丙

资助信息: 中科院“西部之光”(2010 年度) 资助; 国家自然科学基金项目 (No.20961004) 资助

烯酯 (PC) 中稳定石墨负极; 有较好的高温稳定性 (热分解温度为 302 °C), LiBOB 的高分解温度使它配成的电解液也具有很好的高温稳定性, 有研究发现: 0.7mol/L LiBOB/EC+DEC(1:1) 电解液在 360 °C 时仍然没有明显的放热峰出现; 对常见电解液体系, 其在 60 °C 时电导率仍能保持与室温时相当。

LiODFB^[8-10] 可以看做是 LiBOB 和 LiBF₄ 结构的组合, 所以 LiODFB 被认为是集合了 LiBOB 和 LiBF₄ 的共同性质, 是很有发展潜质的一种锂盐。在对 LiODFB 基电解液的电化学性能研究中发现: 60 °C 时, 使用 LiODFB 电解液的电池其循环伏安曲线保持对 LiFePO₄ 的单一氧化还原峰, 说明其在高温下比较稳定, 未发生分解等其他反应; 以 LiODFB 为电解质锂盐的锂离子电池在 60 °C 时也具有很好的循环性能; LiODFB 基电解液形成的 SEI 膜比 LiPF₆ 基电解液形成的 SEI 膜稳定, 并且在较高温度下 Li⁺ 在 LiODFB 基电解液中的传导更有效率; 另外, LiODFB 基电解液在高温下也不会侵蚀 LiMn₂O₄ 电极。目前对 LiODFB 的研究主要集中在其电化学性质上, 对其化学性质, 特别是对其热分解的研究较少, 对 LiODFB 的热分解步骤和产物尚无定论, Vanchiappan Aravindan 等^[11] 认为, LiODFB 在 240 °C 时开始分解, 分解产物为 B₂O₃, GAO Hong-quan 等^[12] 只在 0~400 °C 对 LiODFB 进行热重分析, 但没有指出 LiODFB 可能的分解步骤和产物。本文通过红外-热重联用技术, 讨论了 LiODFB 的热分解过程, 并对其热分解步骤和分解产物进行了分析。

2. 实验

2.1 LiODFB 的制备

草酸锂和三氟化硼乙醚按化学计量比混合, 在 80 °C 下保持 24 小时制得 LiODFB^[13]。合成得到的 LiODFB 的红外图谱与标准图谱一致, 可以断定目标产物为 LiODFB。

2.2 LiODFB 的热重和热重红外联用分析

热分析采用 SDTQ-600 热重分析仪, 温度范围: 25~600 °C; 高纯氩气气氛; 气体流速: 100mL/min; 坩埚材质: 氧化铝; 热重分析条件: 样品质量 10mg 左右, 升温速率: 10K/min。

红外分析采用美国 Thermo Nicolet (热电-尼高力) 公司产 Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪, 采用 KBr 压片法, DTGS KBr 检测器, IR 光源, 4000~400cm⁻¹ 的测

量范围, 优于 4 cm⁻¹ 分辨率; 扫描 32 次, 动镜速度为 0.6329。

TG-FTIR 联用的目的就是将试样热分解的离析气体实时利用红外进行快速简单的测定, 以得到准确的试样分解信息。将热重分析仪的气体出口处与 FT-IR 的气体池联通, 以高纯氩气做载气, 保持 Transfer line 管和红外气体池的温度分别为 200 °C 和 225 °C, 其他测试条件与单独测试时的实验条件一致。

3. 结果与讨论

3.1 制备的 LiODFB 红外谱图与标准样品红外谱图对比

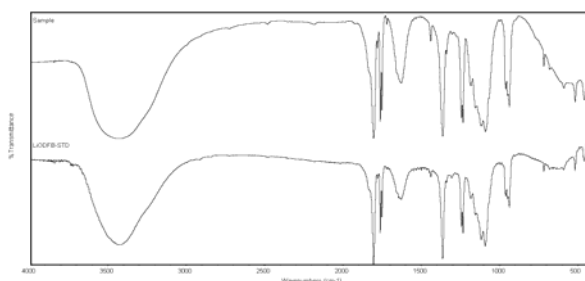


Figure 1. FT-IR spectra of Sample and Standard LiODFB

图 1. 合成样品 Sample 与标准样品的红外谱图对比

LiODFB 的主要红外特征峰为^[10]: 1811.8 cm⁻¹ 和 1764.95 cm⁻¹ 处, 分别为 C=O 的面内摇摆和面外摇摆, 1370.74 cm⁻¹ 处为 B-O 键的伸缩振动; 由于 B-O 键的出现, O-C-C 键的伸缩振动吸收峰位于 1244.75 cm⁻¹ 处, 1636.74 cm⁻¹ 处为 B-F 键的不对称伸缩振动吸收峰; 1123.92 cm⁻¹ 和 1097.13 cm⁻¹ 处分别为未重叠的 O-B-O 和 F-B-F 的吸收峰; B-O 键的对称伸缩振动吸收峰位于 946.99 cm⁻¹ 处, 变形振动峰位于指纹区 597.74 cm⁻¹ 处。合成样品与标准样品的红外谱图对比见图 1。

3.2 LiODFB 的热重-红外联用 (TG-FTIR) 分析

LiODFB 在 10K/min 下的热失重 (TG) 和微分热重 (DTG) 曲线见图 2。

微分热重曲线显示它有三个分解反应阶段, 在室温至 296 °C 之间, 是 LiODFB 的第一步分解反应, 最大热分解速率对应的峰位 276.65 °C, 失重率为 41.91%; 在 296~389 °C 之间, 是 LiODFB 的第二步分解反应, 最大热分解速率对应的峰位 322.47 °C, 失重率为 17.61%; LiODFB 在 389~600 °C 之间为第三步分解过程, 最大热

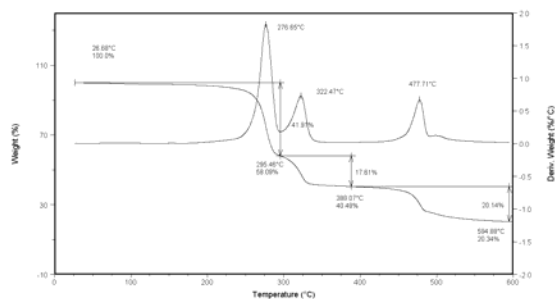


Figure 2. TG-DTG Curves of LiODFB sample in 10K/min

图 2. LiODFB 样品在 10K/min 下的 TG-DTG 曲线

分解速率对应的峰位477.71 °C，失重率为20.14%。

通过TG-FTIR联用，FT-IR对实验过程中的离析气体进行实时检测，从而得到如下三维图谱。

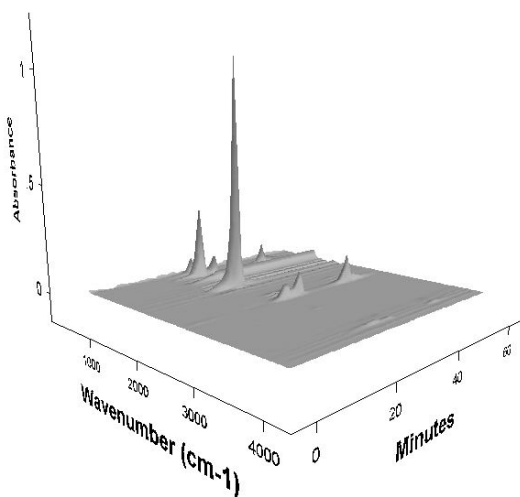


Figure 3. 3-D FT-IR Grams of LiODFB During Whole Decomposition Process

图 3. LiODFB 热分解全过程的三维红外光谱图

图3是离析气体的FT-IR随时间变化的三维图像。图中的3个坐标分别是吸光率（Absorbance）、波数（Wavenumber）和保留时间（Time），由图2、图3可知，离析气体出现（红外吸收明显的部分）的时间与热重曲线的分解峰的位置基本上一一对应。在实验初始阶段（200 °C之前）没有分解反应发生；随温度上升，样品开始分解并放出离析气体，离析气体形成的FT-IR吸收图谱逐渐形成，各个阶段的离析气体的红外吸收光谱不尽相同。

3.3 LiODFB 的分解过程推断

上面已经讨论，LiODFB的热分解分三步进行。通过对TG曲线和红外三维图谱的分析，选择各分解阶段有代表性的红外图谱，分析确定离析气体和分解过程。

3.3.1 LiODFB 的第一步热分解过程

第一步分解的时间在17.5~27.5min之间。其中22.439min和27.249min时的LiODFB热分解产生的离析气体红外图谱具有代表性，如图4~图5所示。

这两个时间段主要对应第一步热分解过程，从22.439min时的红外图谱上可以看到，1455.87cm⁻¹和1439.13 cm⁻¹处的双峰和1233.64 cm⁻¹、1034.27 cm⁻¹及717.91 cm⁻¹和690.83cm⁻¹处的双峰是BF₃气体的红外吸收峰。从27.249min时的红外图谱上可以看到，除了BF₃气体的红外吸收峰外，2362 cm⁻¹~2335 cm⁻¹处对应于CO₂的特征吸收峰。

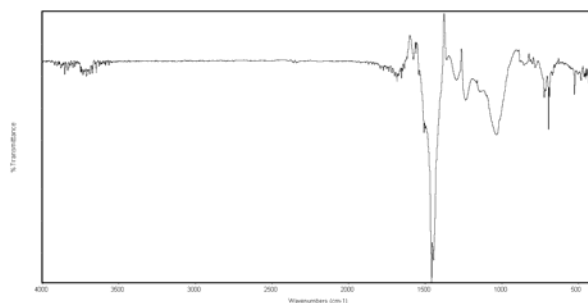


Figure 4. FT-IR Spectrum of Evolved Gas at 22.439 min

图 4. LiODFB 的离析气体在 22.439 min 时的 FT-IR 图谱

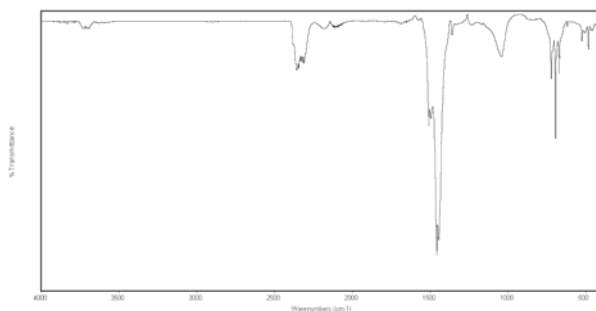
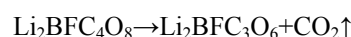
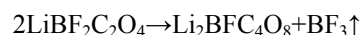


Figure 5. FT-IR Spectrum of Evolved Gas at 27.249 min

图 5. LiODFB 的离析气体在 27.249 min 时的 FT-IR 图谱

由此可以推断出，LiODFB第一步热分解过程中分解放出BF₃和CO₂气体，分解表达式推定为：

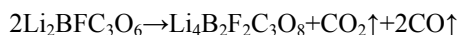


理论失重率: 38.89%

3.3.2 LiODFB 的第二步热分解过程

第二步分解的时间在27.5~32.5min之间。其中29.921min时的LiODFB热分解产生的离析气体红外图谱具有代表性,如图6所示。

这个阶段有大量的CO₂气体生成,同时,有CO的红外吸收,所以可以认为是CO₂和CO同时放出,而BF₃气体的特征峰消失,所以推断LiODFB第二步热分解过程推断为:



理论失重率: 17.39%

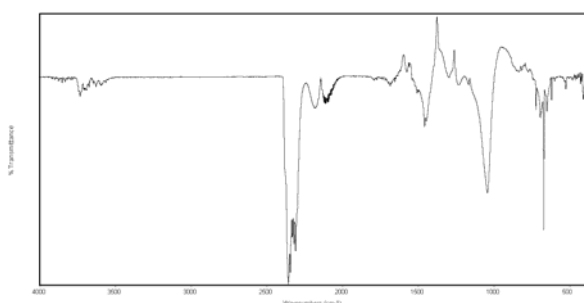


Figure 6. FT-IR Spectrum of Evolved Gas at 29.921 min

图 6. LiODFB 的离析气体在 29.921min 时的 FT-IR 谱图

3.3.3 LiODFB 的第三步热分解过程

第三步分解的时间在42.5~48.5min之间。其中44.883min时的LiODFB热分解产生的离析气体红外图谱具有代表性,如图7。

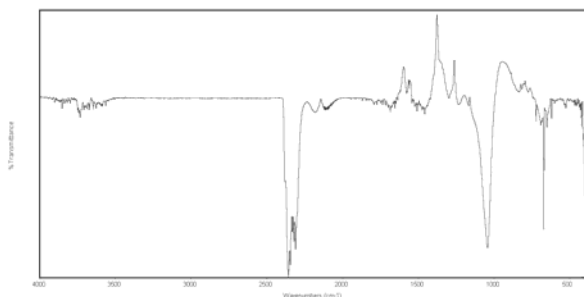
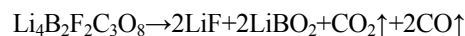


Figure 7. FT-IR Spectrum of Evolved Gas at 44.883 min

图 7. LiODFB 的离析气体在 44.883min 时的 FT-IR 谱图

如图7所示, LiODFB的第三步分解同样有大量的CO₂离析气体产生;和第二步类似,红外谱图中也有CO

的红外特征吸收,也就是说CO₂和CO同时放出, LiODFB第三步热分解过程可能为:



理论失重率: 17.39%

综合以上分析结果, LiODFB受热分解共分三步进行,理论总失重率为73.67%,最后剩余26.33%。从热重曲线上得到最终剩余20.34%。

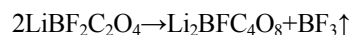
仔细观察LiODFB的第三步热分解曲线,可以发现,在分解曲线的末端,499℃左右,有一个细小的失重曲线,此处的失重在红外三维谱图上没有显示离析气体的存在,具体原因尚不明确,需要更进一步的实验分析研究。

4. 结论

(1) 由热重分析可知, LiODFB热稳定性较好,其热分解起始温度为240℃,远高于LiPF₆和LiBF₄,600℃分解完全。

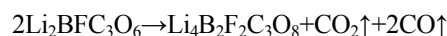
(2) LiODFB热分解共分为三个阶段,其理论失重率基本与实际失重率相近。

第一步分解:



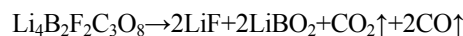
理论失重率: 38.89%, 实际失重率: 41.91%。

第二步分解:



理论失重率: 17.39%, 实际失重率为: 17.61%。

第三步分解:



理论失重率: 17.39%, 实际失重率为: 20.14%。

(3) LiODFB最终的固相分解产物为LiF和LiBO₂。与文献^[1]的结论有差异。

References (参考文献):

- [1] Ren-gang Zhang, Shi-xi ZHAO, Zhen-ping ZHOU, et al. Recent research and development on electrolytes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Functional Materials, 2002, 33(2): 125-128 (Ch)
张仁刚, 赵世玺, 周振平等. 锂离子电池电解质的最新研究进展[J]. 功能材料, 2002, 33(2): 125-128
- [2] Hong-he ZHENG, Jian-hua QIN, Lei SHI, et al. Research and exploration of new additives used in electrolytes of lithium-ion batteries[J]. Journal of Functional Materials(Supplement) 854-1856 (Ch)
郑洪河, 秦建华, 石磊等. 锂离子电池新型电解液添加剂研究与开发[J]. 功能材料, 2004年增刊(34): 1854-1856
- [3] Zhao-ming XUE, Chun-hua CHEN. Progress in studies of Lithium Salts for Li-Ion Battery in Nonaqueous Electrolytes[J]. PROGRESS IN CHEMISTRY, 2005, 17(3): 399-405 (Ch)
薛照明, 陈春华. 锂离子电池非水电解质锂盐的研究进展[J].

化学进展, 2005, 17(3): 399-405

- [4] Bing-kun GUO, Hui XU, Xian-you WANG, et al. Lithium-ion batteries[M]. Chang-Sha: Central South University Press, 2002 (Ch)
郭炳焜, 徐徽, 王先友等. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002
- [5] FAQIANG LI, GUOFENG JIA, ZHENGJUN PENG, et al. PREPARATION OF LIBOB BY IMPROVED SOLID-STATE METHOD AND PERFORMANCE OF LOW TEMPERATURE ELECTROLYTE BASED LIBOB[C]. 12th Asian Conference on Solid State Ionics, 2010: 126-133
- [6] Li-juan Zhang, Jing Sun, Fa-qiang Li, et al. Preparation by improved solid-state method and purity determination of LiBOB[J]. Journal of Central South University (Science and Technology). 2010, 41(1): 67-72 (Ch)
张丽娟, 孙菁, 李法强等. 改进的固相法制备电解质锂盐 LiBOB 及其纯度测定[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(1): 67-72
- [7] Xu K, Zhang S.S, Jow T.R, et al. LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for High Temperature Operation[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(1): A26-A29
- [8] M. H. Fu, K. L. Huang, S. Q. Liu, et al. Lithium difluoro(oxalato) borate /ethylene carbonate + propylene carbonate + ethyl (methyl) carbonate electrolyte for LiMn2O4 cathode[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 862-866
- [9] Zong-hai Chen, J. Liu, K. Amine. Lithium Difluoro(oxalato) borate as Salt for Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(3): A45-A47
- [10] GAO Hong-quan, ZHANG Zhi-an, LIA Yan-qing, et al. Structure characterization and electro-chemical properties of new lithium salt LiODFB for electrolyte of lithium ion batteries[J]. J. Cent. South Univ. Technol, 2008, 15: 830-834
- [11] Vanchiappan Aravindan, Palanisamy Vickraman, Kaliappa Krishnaraj. Lithium-difluoro (oxalate) borate-based novel nanocomposite polymer electrolytes for lithium ion batteries [J]. Polymer International, 2008, 57: 932-93
- [12] GAO Hong-quan, LIA Yan-qing, ZHANG Zhi-an, et al. Electrochemical Behaviors of New Lithium Salt LiBC2O4F2 in EC+DMC Solvent[J]. Acta Phys. Chim. Sin., 2009, 25(5): 905-910
- [13] Sheng Shui Zhang. An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery[J]. Electrochemistry Communication, 2006, 8: 1423-1428