

DOI: 10.13208/j.electrochem.170509

Artical ID:1006-3471(2018)03-0216-11

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(3): 216-226

Http://electrochem.xmu.edu.cn

FEC 基电解液对高压正极材料 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 电化学性能的影响

王志刚¹, 赵卫民¹, 王红春¹, 林 敏¹, 龚正良^{1*}, 杨 勇^{1,2[†]}

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005;

2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文研究了以氟代碳酸乙烯酯 FEC(fluoroethylene carbonate)为共溶剂的电解液对高压正极材料 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 电化学性能的影响,与碳酸酯基电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 \text{ EC/DMC}=1:1 (m:m)$ 相比, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 \text{ FEC/DMC}=1:1 (m:m)$ 可显著提高 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 的循环稳定性. 通过线性扫描伏安法(LSV)、扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)结合电化学阻抗(EIS)对 FEC 改善 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料循环稳定性的机理进行了探索,结果表明与传统碳酸酯基电解液相比,FEC 基电解液在高压下有着优异的抗氧化性,能够有效抑制电解液的氧化分解. 同时,FEC 基电解液中形成的表面膜具有更高的稳定性,能够抑制电极/电解液界面副反应的发生,提高循环过程中电极材料结构稳定性,从而有益于提高 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料的电化学性能.

关键词: 锂离子电池; 高压电解液; 氟代碳酸乙烯酯; 氟磷酸钴锂

中图分类号: O646

文献标识码: A

近年来, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 作为一种有应用前景的高比能量正极材料而受到研究者的广泛关注. 由于晶体结构中 F 原子的引入使其有着比 $\text{LiCoPO}_4(4.8 \text{ V vs. Li/Li}^+)$ 更高的工作电压平台,理论计算结果表明其平均工作电压平台为 4.8 V 和 5.2 V,同时它有着可能脱去两个 Li^+ 达到 $287 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论比容量,是高比能量正极材料的有力竞争者之一^[1-4]. 然而,由于大于 5 V 的工作电压平台已经严重超过目前碳酸酯基电解液的稳定窗口,同时存在着 Co 对电解液的催化作用,使得 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 存在着循环稳定性差的问题. Quang 等^[3]采用两步法(溶胶-凝胶加固相烧结)合成了 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料,采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 \text{ EC/DEC/DMC}(1:1:3, v:v)$ 为电解液,在 3.0 ~ 5.5 V 电压区间 0.1C 的电流密度下首周放电比容量为 $91 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 20 周后容量保持率为 75%. 对于循环稳定性差的问题,一般从表面修饰和提高电解液的稳定窗口两个方面进行. Amaresh 等^[5]用 ZrO_2 进行表面包覆来改善 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 的循环性能,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 \text{ EC/DMC}(1:1, v:v)$ 电

液以及 1C 电流密度下循环 30 周后的容量保持率从原始材料的 44% 提高到 66%. Wu 等^[6-7]采用溶胶-凝胶法对 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 进行原位碳- Li_3PO_4 双层包覆,并以 LiBOB 作为电解液添加剂在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 \text{ EC/DMC}(1:1, v:v)$ 电解液中实现了较好的长程循环性能,1C 倍率下 3.0 ~ 5.2 V 电压区间内循环 150 周仍有 83.8 % 的容量保持率. Wang 等^[8]采用砷类电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 \text{ DMS/EMS}(85:15, m:m)$ 研究了 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 的电化学性能,在 2.0 ~ 5.5 V 电压区间、 $5 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下首次放电比容量为 $109 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 20 周仍有较好的容量保持率. Khasanova 等^[9]研究了 LiBF_4/TMS 电解液对 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 循环性能的影响,发现循环 10 周后的容量保持率从碳酸酯基电解液的 45% 提高到 83%. 上述工作对电解液方面展开一定的研究,但其侧重点为单纯的使用电解液来改善材料的电化学性能,并没有深入地研究电解液提高 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 循环稳定性的机理.

研究表明,氟代碳酸乙烯酯(FEC)作为共溶剂对

收稿日期: 2017-05-11, 修订日期: 2017-06-06 * 通讯作者, Tel: (86-592)2880703, E-mail: zlgong@xmu.edu.cn, yyang@xmu.edu.cn
福建省自然科学基金项目(No. 2014J05019)、国家自然科学基金项目(No. 21233004, No. 21303147)和厦门大学校长基金(No. 20720150090)资助

高压下电极/电解液界面的稳定有较好的改善作用,是提高正极材料高电压循环性能的一种有效手段。Wang 等^[10]用 FEC 作为共溶剂, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{C}$ 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 FEC/DMC(1:1, $v:v$) 电解液中实现了较好的循环和倍率性能, 结果表明正极表面 SEI 膜的存在是电化学性能提升的主要原因。Sharabi 等^[11]在电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 FEC/DMC(1:4, $m:m$) 中加入 0.5% ~ 1% 的 TMB (四甲基硼酸酯), LiCoPO_4/C 在电流密度为 0.2C 下循环 100 周仍有 90% 的容量保持率。与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 LiCoPO_4 相比, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 具有更高的充放电电位平台, 对电解液高电位下的抗氧化性能要求更高。因此, 提高电解液在高电位下的抗氧化稳定性, 对于 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 高电压正极材料电化学性能的改善有着非常重要的意义。本文采用 FEC 作为共溶剂, 与 DMC 混合配制不同组成的电解液体系, 考察了 FEC 对电解液电化学稳定窗口及 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料电化学性能的影响, 并利用 LSV、SEM、XPS、非原位 XRD 结合 EIS 对其作用机理进行了深入研究。

1 实验

1.1 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料的合成

采用固相法合成 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料, 步骤如下: 按化学计量比将 LiF 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 三种物质放入玛瑙球磨罐中, 加入丙酮作为分散介质, 在 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下球磨 10 h, 在 100°C 下烘干, 20 MPa 下压制成圆片。将压制得到的圆片置于镍舟中, 在管式炉中于氩气气氛 650°C 下烧结 6 h, 整个反应过程中气体流量控制为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。对材料快速进行淬火处理, 研磨, 储存在干燥器中备用。

1.2 电解液的配制

本文中电解液溶液的配比均为质量比, 配制的电解液浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 , 以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 EC/DMC(1:1) 为对比电解液, 配制不同溶剂配比的 FEC 基电解液, 配比分别为 FEC/DMC = 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 同时用电导率测试仪在室温 25°C 下对上述 5 组配比的电解液进行测试, 以上操作均在手套箱中完成。

1.3 电池的组装与测试

为测试 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在不同电解液中的电化学性能, 作者制备了 CR 2025 型扣式电池, 按质量比 8:1:1 称取正极活性材料 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$, 导电剂乙炔黑, 粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF), 再称取适量的

N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为分散剂。上述称取的各项组份一起加入到 50 mL 玛瑙球磨罐中, 加入适量的球磨珠, 在 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下球磨 3 h。将球磨制得的浆料用小玻璃棒均匀地涂在经过处理的 Al 集流体上 (直径 14 mm), 涂覆量控制在 2 ~ 3 mg。将涂好的电极片在 120°C 真空干燥箱中干燥 1 h。用金属锂作为负极组装成扣式电池。恒流充放电测试在 CT 2001A 蓝电电池测试系统 (武汉) 上进行, 测试温度为 30°C , 电位区间为 3 ~ 5.4 V, $1\text{C} = 143 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。用电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 进行交流阻抗测试, 分别为电池循环 5th、25th、50th、100th 充电态 4.9 V 下测得, 频率测试范围为 0.01 ~ 100000 Hz, 振幅 $\pm 5 \text{ mV}$ 。本文中线性扫描伏安使用电化学工作站, 采用三电极模拟电解池体系完成测试, 扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电位区间为 2 ~ 7 V。

1.4 材料表征

XRD 数据是用日本理学公司生产的 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪进行采集, 管电流为 30 mA, 管电压为 40 kV, 扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 测试角度范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型场发射电子扫描显微镜对循环 100 周后的电极极片以及原始极片进行形貌分析。同时, 本文采用美国 Physical Electronics 公司生产的 Quantum 2000 型 XPS 能谱仪对循环 100 周后的电极极片进行表面组分分析, 使用单色化铝作为激发源, 样品真空度小于 10^{-8} torr, 操作功率为 23.2 W。采用残留在腔体中的碳氢化合物的 C1s(284.6 eV) 对谱图中的结合能进行校正。此外, 本文中用于非原位 SEM、XPS、XRD 测试所用极片的电池为 CR 2025 型扣式电池, 拆卸后的嵌锂态极片用 DMC 冲洗 3 次, 晾干待测。

1.5 理论计算

基于密度泛函理论, 采用 Gaussian 09 软件, 所用计算方法为 B3PW91, 基组选择 6-311+G(d, p), 对 EC 和 FEC 进行理论计算。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 的 X 射线衍射分析

图 1 为固相法合成 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料的 XRD 谱图, 可以发现合成的材料具有高的相纯度, 没有观察到其他杂相衍射峰, 所有衍射峰均可指认为正交结构, 空间群为 $Pnma$ 。

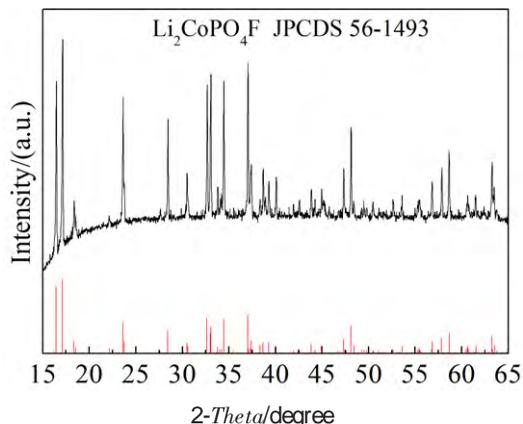


图 1 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料的粉末 XRD 谱图

Fig. 1 Powder XRD pattern of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ material. The standard lines of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ (JPCDS 56-1493) is included for comparison.

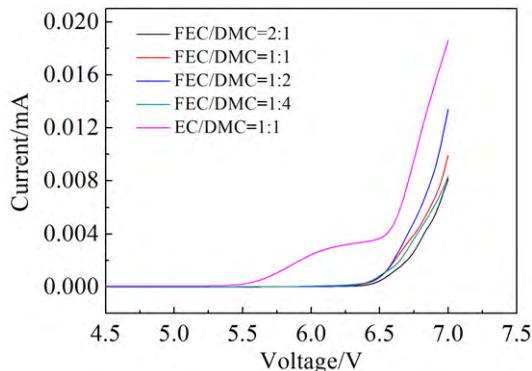


图 2 在不同电解液中以 Pt 为工作电极，锂金属为对电极以及参比电极的线性扫描伏安曲线

Fig. 2 Linear sweep voltammetry (LSV) curves of Pt electrode in different electrolytes using Li metal as the counter and reference electrodes

2.2 电导率测量及三电极氧化电位测试

表 1 列出了不同溶剂配比 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ 电解液的电导率值。如表所示， $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ EC/DMC (1:1) 电解液具有高的电导率，为 $12.4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，与文献报道结果相符^[12]。FEC 基电解液的电导率略低于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ EC/DMC，且随着 FEC 比例的增加，电解液的电导率逐渐降低。

图 2 是 FEC 作为共溶剂的电解液体系与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ EC/DMC(1:1) 在 Pt 电极上的氧化线性扫描伏安曲线。采用三电极体系，选取 Pt 电极作为工作电极，锂金属为对电极和参比电极，对所配制的 5 组电解液体系进行线性扫描伏安法测试。由图可知，传统碳酸酯基电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ EC/DMC(1:1) 在电位超过 5.5 V 时电流开始增大，出现明显的氧化。这与文献报道的碳酸酯基电解液在惰性电极上有一个比较宽的电化学窗口(3 ~ 5.5 V)相符^[10]。而 FEC 基电解液体系的抗氧化能力

均有显著的提高，均在 6.2 V 以上才出现明显的氧化电流，远高于碳酸酯基电解液的电化学稳定电位。同时可以看出，在作者的研究范围内电解液中 FEC 比例的增加对电解液氧化电位的影响不大。理论计算结果表明，EC 溶剂分子经过氟化之后其 HOMO 值由 -8.73 eV 降至 -9.09 eV，表明 FEC 的抗氧化能力大于 EC，计算结果和 LSV 测试结果相符。因而，FEC 作为共溶剂可以有效提高电解液高电压下抗氧化能力，有望提高 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料的充放电库仑效率和循环性能。

2.3 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在 FEC 基电解液中的电化学性能

1) FEC 基电解液配比的优化

图 3 为 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在不同溶剂配比 FEC 基电解液中的首周充放电曲线以及循环寿命曲线。在 0.2C 电流密度下， $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在不同配比的 FEC 基电解液中的首周充放电曲线基本吻合，通过对比首周放电比容量、首周库仑效率以及容量保持率(表 2)发现，在 0.2C 小电流密度下 FEC 的比例对 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 电化学性能影响较小。而进一步比较在 1C 电流密度下的性能，发现 FEC/DMC=1:1 的电解液有较高的放电比容量和较好的循环稳定性。因此，综合电解液的电导率、氧化分解电压与电化学性能，作者选择 FEC/DMC=1:1 的电解液作为接下来的研究内容。

2) FEC 基电解液与碳酸酯基电解液电化学性能的比较

表 1 不同溶剂配比的电解液室温电导率

Tab. 1 The ionic conductivities in different electrolytes at room temperature

Electrolyte	Electrolyte ratio			
	2:1	1:1	1:2	1:4
	Ionic conductivity/($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)			
FEC/DMC	9.0	10.9	11.2	11.9
EC/DMC	/	12.4	/	/

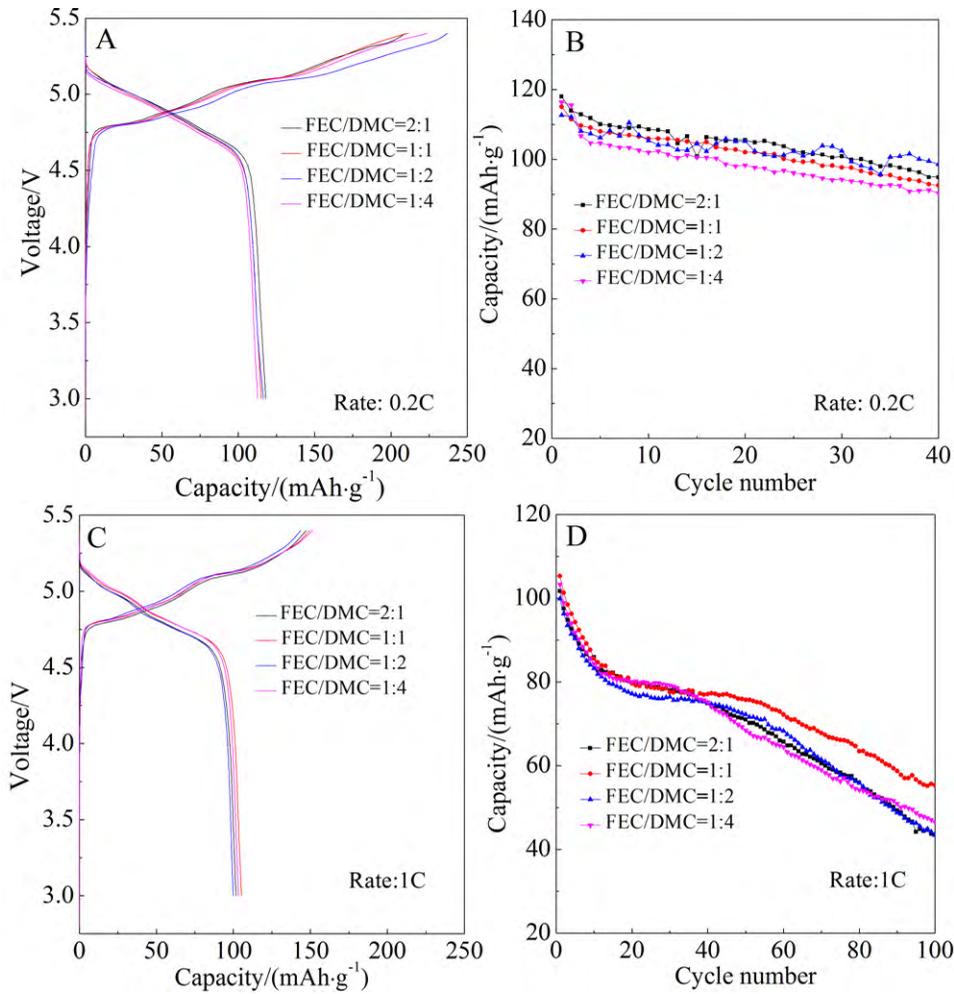


图 3 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在 FEC 基电解液中不同倍率下的首周充放电曲线 (A, C) 和循环性能 (B, D) 比较

Fig. 3 The initial charge-discharge (A, C) and cycling performance (B, D) curves of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ in FEC-based electrolytes at different rates

表 2 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在 FEC 基电解液中的首周放电比容量、首周库仑效率以及容量保持率

Tab. 2 The initial discharge capacity, initial coulombic efficiency and capacity retention of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ in FEC-based electrolytes

	2:1	1:1	1:2	1:4
Rate: 0.2C				
Initial discharge capacity/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	117.9	115.3	112.7	116.4
Initial coulombic efficiency/%	56.3	54.5	50.4	49.1
Capacity retention/(40th, %)	80.4	80.1	87.4	77.5
Rate: 1C				
Initial discharge capacity/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	101.7	105.3	99.9	103.3
Initial coulombic efficiency/%	69.0	70.1	69.4	68.4
Capacity retention/(100th, %)	42.9	52.6	43.4	45.1

图 4 为 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在 FEC/DMC = 1:1 电解液与碳酸酯基电解液 (EC/DMC = 1:1) 中的电化学性

能比较. 如图 4(A) 和 (C) 所示, 与碳酸酯基电解液 (EC/DMC = 1:1) 相比, 在 FEC/DMC = 1:1 电解液

中, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在 0.2C 和 1C 倍率下均具有较高的放电比容量, 同时充放电循环库仑效率也有明显提高. 另外, 在两种电解液中 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 正极材料整体的充放电曲线基本保持一致, 说明 FEC 作为共溶剂与 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料有着较好的相容性. 如图 4(B) 和 (D) 所示, 在 0.2C 和 1C 的电流倍率下, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 正极材料在碳酸酯基电解液 (EC/DMC = 1:1) 中均表现出非常差的循环性能, 0.2C 和 1C 下循环 100 周后的容量保持率仅分别为 0.029% 和 14.5%. 这可能是由于 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料的充电截止电压高达 5.4 V, 远远超过了目前商业化的碳酸酯基电解液电化学稳定窗口 (< 4.5 V), 同时 Co 对于电解液在高电位下的氧化分解有一定的催化作用^[13-14], 因而充放电过程中电解液在高电位下氧化分解严

重, 电极/电解液界面严重的副反应使得电极/电解液界面稳定性遭到破坏, 导致材料的循环性能急剧下降. 而在 0.2C 的电流密度下, 电解液暴露在高压下的时间更长导致电解液的氧化分解更为严重, 使得 0.2C 电流密度下 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料的循环性能衰退更为严重. 而在 FEC/DMC = 1:1 电解液中, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料在 0.2C 和 1C 的电流密度下的循环稳定性均得到了显著提高, 循环 100 周后的容量保持率分别为 40.4% 和 52.6%. 同时, 在 0.2C 和 1C 电流密度下, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在 FEC/DMC = 1:1 电解液中的库仑效率要远高于 EC/DMC = 1:1 电解液. 这主要是由于 FEC/DMC = 1:1 电解液具有更好的抗氧化能力, 抑制了高电位下电解液的分解, 提高了材料循环的库仑效率. 同时也可以看到在

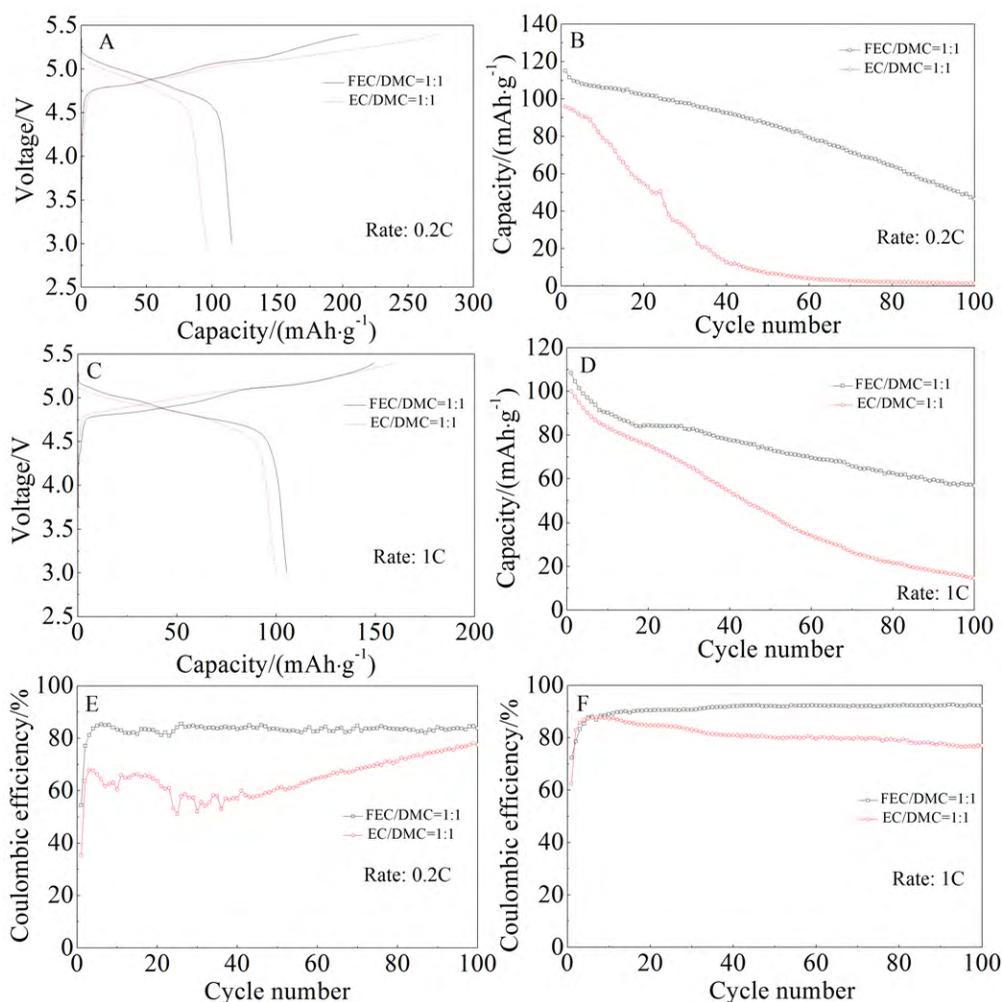


图 4 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在 FEC/DMC = 1:1 和 EC/DMC = 1:1 两种电解液中不同倍率下的首周充放电曲线 (A, C), 循环寿命 (B, D) 以及库仑效率 (E, F) 对比

Fig. 4 Comparisons in the initial charge/discharge (A, C), cycling performance (B, D), and coulombic efficiency (E, F) curves of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ in FEC/DMC = 1:1 and EC/DMC = 1:1 electrolytes at different rates

FEC 基电解液中的库仑效率有所提高,但仍然低于 90%。首先,虽然相对于 EC/DMC 而言,FEC/DMC 体系具有更好的抗高电压氧化性能,但是 5.4 V 的充电截止电压和 5.1 V 的工作电压对于电解液来说仍然是一个巨大的挑战,在此电位下不可避免会产生电解液的氧化分解。此外,除了电解液,在如此高的工作电压下,电池中隔膜、集流体、粘结剂、导电碳等也有可能被氧化导致电池库仑效率下降^[15-16]。

2.4 FEC 基电解液改善 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 电化学性能的机理探索

1) 微分容量曲线

图 5 为 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在两种电解液中的微分容量曲线。如图所示,在 0.2C 电流密度下,首周循环过程中, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在两种电解液中的微分容量曲线基本一致,充电微分容量曲线上均可以观察到 3 个明显的脱锂峰(分别位于 4.8、4.9 和 5.1 V)以及

放电微分容量曲线上 4.7 V 和 5.0 V 的 2 个明显的嵌锂峰。另外,首周循环过程中,两种电解液中的微分容量曲线在 5.3 V 以上均出现了明显电解液氧化分解峰,而碳酸酯基电解液(EC/DMC=1:1)的氧化峰强度要显著高于 FEC/DMC = 1:1 电解液。说明 FEC 基电解液在高电位下的抗氧化能力要显著优于碳酸酯基电解液,这和 LSV 的结果一致。在随后循环过程中,两种电解液中的微分容量曲线出现了明显差异。在碳酸酯基电解液中,25 周循环后,微分容量曲线出现了明显变形,强度显著降低,对应于容量的快速衰减。充电过程的脱锂峰位置明显往高电位偏移,而放电过程嵌锂峰往低电位方向偏移,对应于电池的极化增大。而在 FEC 基电解液中,虽然循环后微分容量曲线的形状发生了明显变化,但即使在 50 周循环后仍可观察到明显的嵌脱锂峰,对应于较好的循环稳定性。循环后微分容量曲线形状的变化可能来自于两个方面,

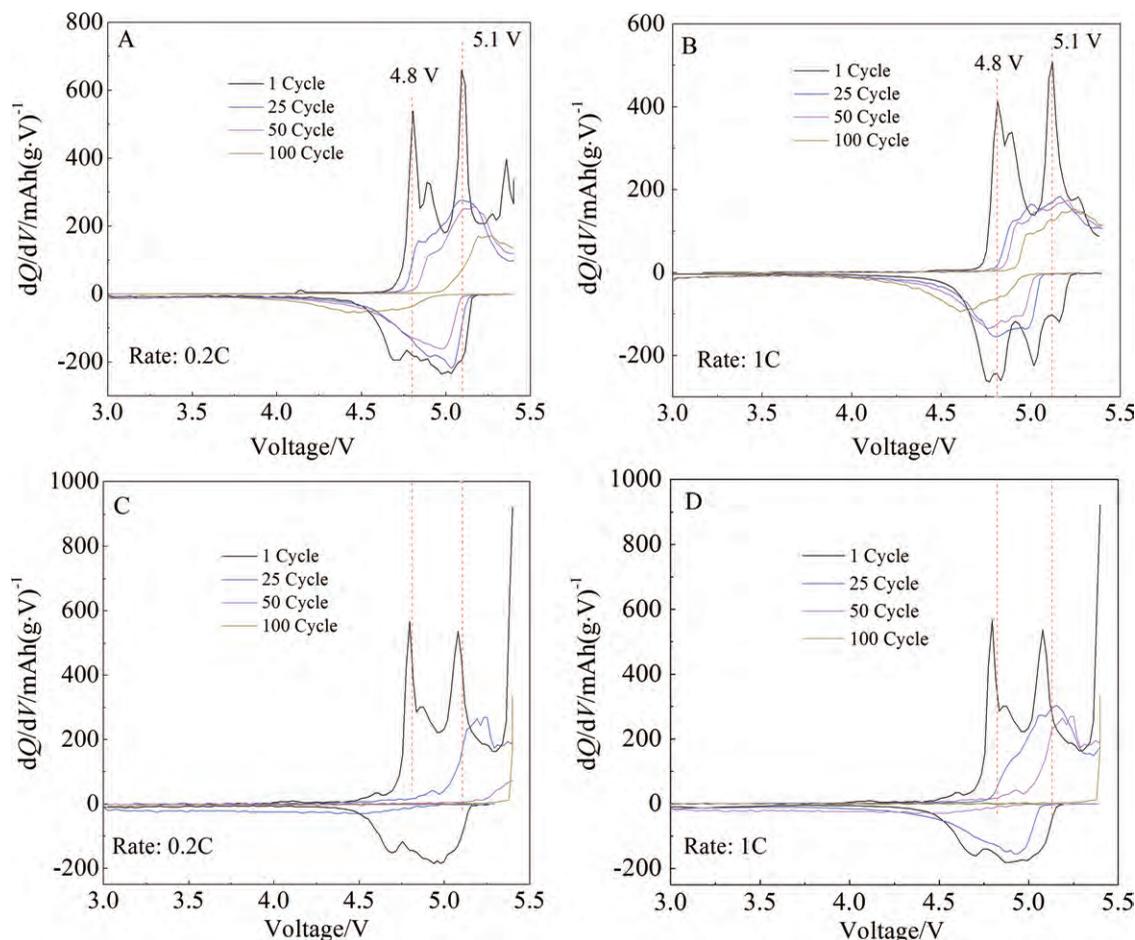


图 5 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在两种电解液中不同倍率下的微分容量曲线, FEC/DMC=1:1(A, B), EC/DMC=1:1(C, D)

Fig. 5 dQ/dV curves of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ at different rates in FEC/DMC=1:1 (A, B) and EC/DMC=1:1 (C, D) electrolytes

一是 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料在首周充电过程中会发生材料结构不可逆变化^[17-18];二是高电位下电解液的氧化分解导致电极/电解液界面稳定性遭到破坏. 在 1C 电流密度下可以观察到与 0.2C 下类似的现象. 同时可以观察到, 在 1C 电流密度下, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在两种电解液中的循环稳定性都有了明显提高, 嵌脱锂峰均能得到较好的保持. 尤其是在 EC/DMC 基电解液中, 循环 50 周后仍可以观察到明显的嵌脱锂峰. 与 0.2C 电流密度相比, 1C 下循环性能的改善主要得益于电解液暴露于高电压的时间大幅缩短, 从而降低了电解液在高电位下的氧化分解. 由于 EC/DMC 基电解液高电压下抗氧化能力要明显低于 FEC/DMC 电解液, 因而 1C 电流密度下循环性能的改善也更显著.

2) 不同电位下阶跃电流测试

图 6 为 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}/\text{Li}$ 半电池在两种电解液中充电至不同电压下恒压 10 h 的电流-时间曲线. 对于理想状态的曲线, 高压下没有电解液的氧化分解, 漏电流的值为 0, 因此实际过程中漏电流越小表明电解液在高压下的氧化分解越小, 即电解液的稳定性越好. 如图 6 所示, 首先是以 0.2C 的倍率将电池充电至 5.2 V, 然后在 5.2 V 下恒压 10 h, 观察漏电流的变化; 随后再以 0.2 C 倍率依次充电至 5.3 V、5.4 V 和 5.5 V, 并在每个电位下恒压 10 h. 从图中可以看出, 随着恒压电位的升高, 漏电流越来越大, 表明随着电压升高电解液的氧化越来越严重. 同时, 也可以观察到以 FEC 基电解液有更好的电化学稳定性, 表明 FEC 在高压下起着重要的作用, 这个结果和前面线性扫描的测试结果保持

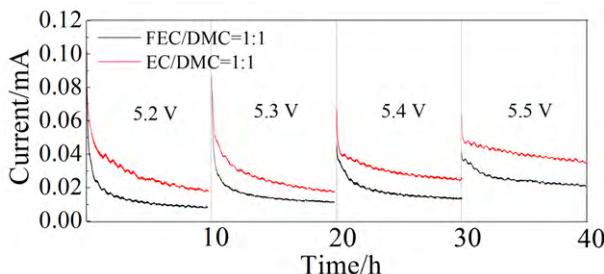


图 6 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}/\text{Li}$ 半电池在两种电解液中充电至不同电压下恒压 10 h 的电流-时间曲线

Fig. 6 Potentiostatic profiles of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}/\text{Li}$ cells maintained at 5.2 V, 5.3 V, 5.4 V and 5.5 V for 10 h

一致.

3) 交流阻抗谱测试

为更好地了解在循环过程中电极/电解液界面发生的电化学反应的特征, 作者测试了 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在两种电解液中的电化学阻抗谱. 如图 7 所示, 一般来讲, 高频区半圆为锂离子在固体电解质界面 (solid electrolyte interphase, SEI) 中的迁移阻抗 R_{SEI} , 中频区半圆反映电极/电解液界面电化学过程的传荷阻抗 R_{ct} , 低频区尾线为锂离子在材料体相中扩散阻抗 R_s . 从图 7 可以很明显看出, 随着循环周数的增加, 在 EC 基电解液中传荷阻抗 R_{ct} 变化很大. 为了详细地比较 R_{SEI} 以及 R_{ct} , 作者用图 8 插图中所示等效电路对阻抗谱进行了拟合, 拟合结果如图 8 所示. 从拟合结果可以看出 R_{SEI} 在 EC 基电解液中的增长速度要快于 FEC 基电解液, 而且 50 周后在 FEC 基电解液中的 R_{SEI} 几乎没有变化, 这说明在 FEC 基电解液中形成的表面膜有较好的

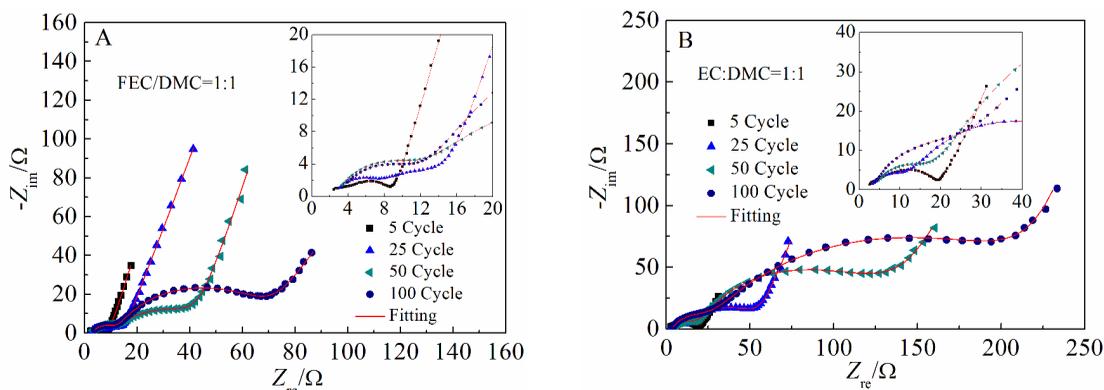


图 7 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在两种电解液中 1C 倍率下循环不同周数后的阻抗谱图, 插图为高频区半圆的放大图.

Fig. 7 Impedance spectra of cycled $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ electrodes at 1C rate in two electrolytes. The insets show the corresponding high-frequency semicircles at an enlarged scale.

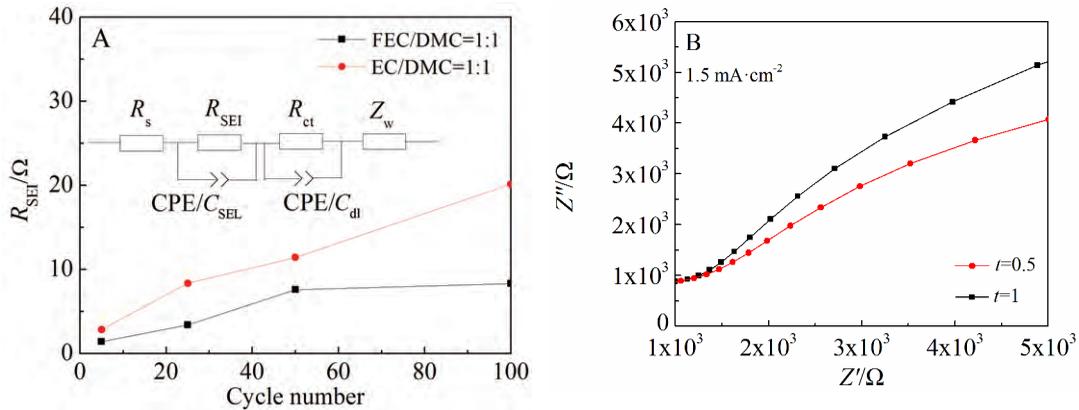


图 8 用等效电路对阻抗谱拟合 Nyquist 图的结果, (A) R_{SEI} , (B) R_{α} , 插图为阻抗测试等效电路图
Fig. 8 Fitting results of (A) R_{SEI} and (B) R_{α} based on Nyquist plots in Fig. 7 using the equivalent circuit given in the inset in (A)

稳定性能够抑制后续电解液的严重分解. 而 R_{α} 在 EC 基电解液中的增长速度更是明显大于在 FEC 基电解液中的增长速度, 说明 FEC 作为共溶剂改善了电极/电解液界面的稳定性, 有效抑制了 R_{SEI} 和 R_{α} 的增长, 从而提高了 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料的循环性能.

2.5 电解液对 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 表面分解产物的影响

1) 扫描电镜形貌分析

图 9 为 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 原始极片以及在两种电解液中循环 100 周后的 SEM 照片. 从图中可以看出, 与原始极片相比, 在两种电解液中循环后的 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 电极极片表面均未观察到明显的 SEI 层, 这可能由于表面膜的厚度较薄, 在扫描电镜下不容易被观察到.

2) X 射线光电子能谱表征

为对材料表面的分解产物进一步分析, 从而

了解 FEC 作为共溶剂对 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料电化学性能影响, 作者对在两种电解液中循环 100 周后的极片进行 XPS 分析. 图 10 为原始 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 极片以及在两种电解液中循环 100 周后的表面 C1s、F1s、P2p 的 XPS 能谱图. 如图所示, 在 C1s 谱图中, 在 284.6 eV 和 285.4 eV 处的峰可以指认为 C-C^[19]和 C-H^[20]的峰, 而 291 eV 处的峰为与 PVDF 相关的 C-F 峰^[21]. 而在 286.5 eV 以及 289 eV 处的峰分别为 C-O^[22]和 C=O^[23]所致, 这些基团来源属于 ROLi、ROCO₂Li 以及 Li₂CO₃, 而这些产物是由于电解液在循环过程中氧化分解产生的. 在 F1s 谱图中, 原始极片中测得的 684.7 eV 处的峰为 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 结构中的 F, 688 eV 处的峰为 PVDF 的峰^[23]. 而 686 eV 以及 686.8 eV 处的峰分别指认为 C-F^[10]和 Li_xPF_y 的峰^[23-24]. 同时观察到在 FEC 基电解液中的 PVDF 峰强度大于 EC 基电解液, 说明在 FEC 基电解液中形成的表面膜厚度更小. 由于

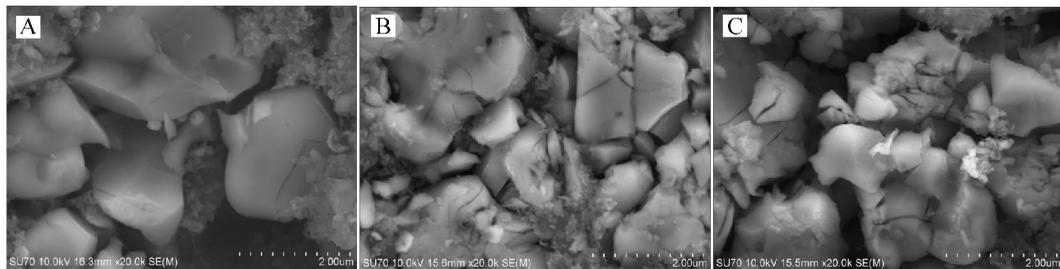


图 9 原始极片以及在 1C 倍率下循环 100 周后的 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 极片的扫描电镜照片 A. 原始极片; B. EC/DMC=1:1; C. FEC/DMC=1:1
Fig. 9 SEM images of fresh electrode (A) and $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ electrode after 100 cycles at 1C rate in FEC/DMC=1:1 (B) and EC/DMC=1:1 (C) electrolytes

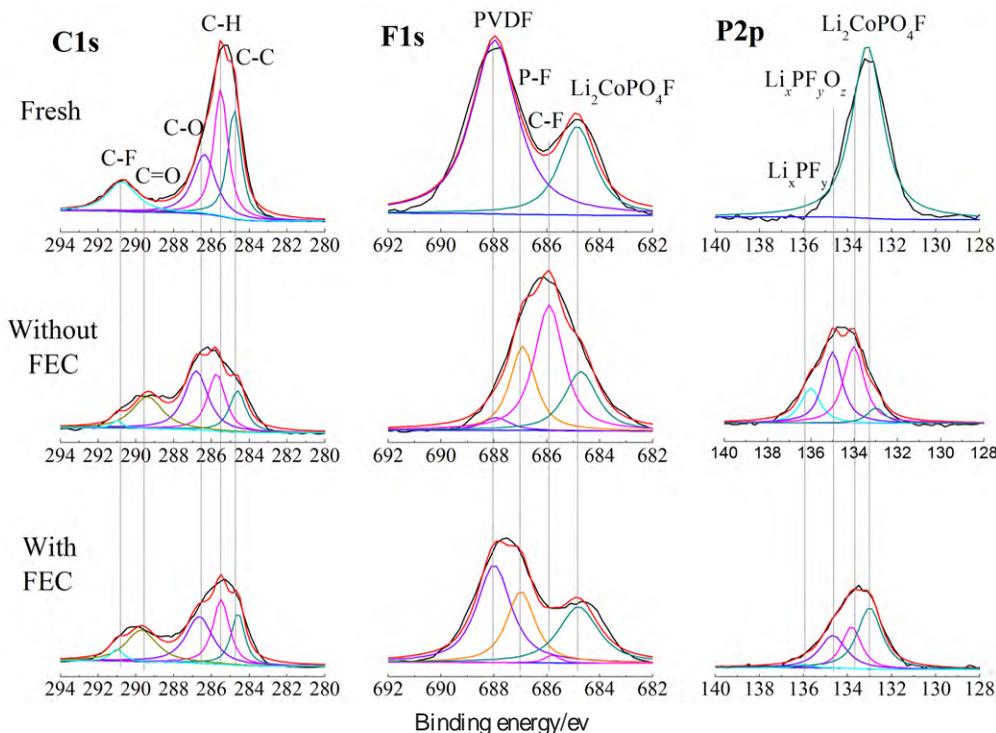


图 10 在 1 C 倍率下不同电解液中循环 100 周后的 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 极片以及原始极片的 XPS 谱图
 Fig. 10 XPS spectra (C1s, F1s and P2p) of the fresh and $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ electrodes after 100 cycles at 1C rate in different electrolytes

XPS 是一种表面分析技术，其探测深度通常在数个纳米，因此可以推断 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在 FEC 基电解液中循环后所形成的表面膜厚度在几个纳米以内。需要指出的是，LiF 的峰 (684.5 eV ~ 685 eV)^[22,24] 和 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 结构中 F 的峰无法区分，因此无法确认分解产物中与 LiF 相关的信息。在 P2p 谱中，133.6 eV 和 135 eV 处的峰属于 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ ^[21,24]，136 eV 处的峰属于 Li_xPF_y ^[22,24]。可以看到， $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 的峰强度在以 EC 基电解液中强度高于 FEC 基电解液，表明 FEC 基电解液氧化分解程度较小，同时也可以看到 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 结构中 P 峰在 FEC 基电解液中的强度高于 EC 基电解液，表明在 FEC 基电解液中形成的 SEI 层厚度更小，这与 F1s 谱观察的结果一致。

综合分析 XPS 结果，作者得出以下结论：首先，在两种电解液中， $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 电极表面均观察到了电解液在高电位下氧化分解的产物（主要包括 ROLi 、 ROCO_2Li 、 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 、 Li_xPF_y 等），它们是 SEI 层的组成成分，同时在 FEC 基电解液中形成的 SEI 层厚度更薄，低于几个纳米；其次，FEC 作为共溶剂可以有效抑制电解液在高电位下的氧化分解，从而提高 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料的充放电库仑效率和

循环稳定性。

3) $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 电极循环后结构表征

为进一步分析 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 循环容量衰减的原因，作者采用非原位 XRD 研究了两种电解液对 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料循环过程中结构稳定性的影响。图 11 是 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在两种电解液中循环后的非原位 XRD 谱图。从图中可以看出，在两种电解液中首周循环后， $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 的衍射峰位置和强度都与原始材料有明显的差异，对应于首周充电过程中 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 发生的结构不可逆变化^[17-18]。同时，在 FEC 基电解液中循环后， $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料的晶体结构可以得到较好的保持；而在碳酸酯基电解液 (EC/DMC=1:1) 中循环后， $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料的晶体结构受到了较大的破坏，衍射峰出现明显的宽化，同时衍射峰强度明显减弱。有文献报道关于 LiCoPO_4 在碳酸酯基电解液中容量衰退的机理，电解液中痕量水与 LiPF_6 发生反应产生的 HF 与电极表面的 P 原子发生相互作用使得循环过程中 P-O 键断裂从而导致 PO_4 四面体结构崩塌^[29]，同时产生 Li_2PFO_2 。Okumura 等^[19]认为 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在碳酸酯基电解液中也可能存在着类似的过程导致材料循环过程中结构坍塌，通过控制电解液的浓度和体积

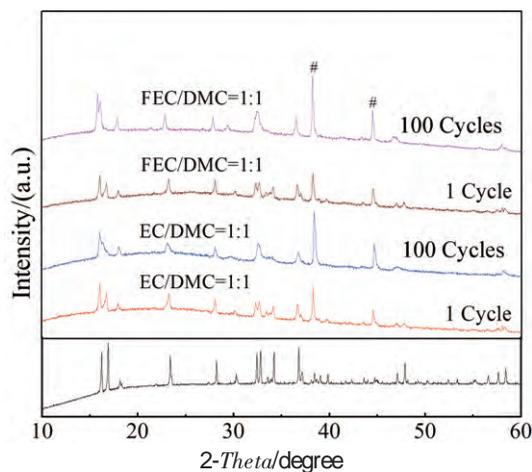


图 11 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在两种电解液中 1C 倍率下循环 1 周和 100 周后的 XRD 谱图, # 为 Al 峰

Fig. 11 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ electrode after 1 cycle and 100 cycles at 1C rate in two electrolytes. Symbols “#” indicate the Al peaks

来减小电解液中 HF 的含量,提高了 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 的循环性能。如前所述,EIS 和 XPS 结果表明,在 FEC 基电解液中电极表面上形成的表面膜具有较高的稳定性,可以改善电极/电解液界面的稳定性,抑制电极/电解液界面副反应发生。因此,作者推断 FEC 基电解液中表面膜的良好稳定性可以抑制电解液中 HF 对材料结构的破坏作用,维持循环过程中材料结构的稳定性,从而有益于循环性能的提升。

3 结论

FEC 作为共溶剂的电解液有效地提高了 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 的电化学性能,在 3~5.4 V 电压范围内 0.2C、1C 电流密度下, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 在 FEC/DMC=1:1 电解液中循环 100 周后容量保持率分别为 40.4% 和 52.6%,明显高于传统碳酸酯基电解液 EC/DMC=1:1 中的 0.029% 和 14.5%。LSV 以及恒电位漏电流测试结果表明,FEC 基电解液在高压下的抗氧化性能要显著优于传统碳酸酯基电解液。EIS 结果表明,在 FEC/DMC 基电解液中电极表面形成的 SEI 膜稳定性大于 EC/DMC 基电解液。XPS 结果表明,两种电解液循环后在电极表面均形成 SEI 膜,其中在 FEC 基电解液中形成的 SEI 膜较薄,仅为几个纳米。同时,非原位 XRD 进一步表明 FEC 基电解液中循环后 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 晶体结构稳定性更好。以上研究结果表明,FEC 作为共溶剂改善高电压 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 材料电化学性能的主要原

因是 FEC 基电解液在高压下有着优异的抗氧化性,能够有效抑制电解液的氧化分解,同时在电极表面形成更加稳定的界面膜,改善了电极/电解液界面稳定性,抑制了电极/电解液界面副反应的发生,提高了电极材料结构稳定性,从而提高了材料的充放电库仑效率和容量保持率。

参考文献(References):

- [1] Yu J G, Rosso K M, Zhang J G. Ab initio study of lithium transition metal fluorophosphate cathodes for rechargeable batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2011, 21(32): 12054-12058.
- [2] Schoiber J, Berge R J F, Yada C, et al. A Two-step synthesis for $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ as high-voltage cathode material[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(14): A2679-A2683.
- [3] Truong Q D, Devaraju M K, Ganbe Y, et al. Structural analysis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ cathode materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127: 245-251.
- [4] Fedotov S S, Kabanov A A, Kabanova C N A, et al. Crystal structure and Li-ion transport in $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ high-voltage cathode material for Li-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(6): 3194-3202.
- [5] Amaresh S, Karthikeyan K, Kim K J, et al. Facile synthesis of ZrO_2 coated $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ cathode materials for lithium secondary batteries with improved electrochemical properties[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244: 395-402.
- [6] Wu X B, Gong Z L, Tan S, et al. Sol-gel synthesis of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}/\text{C}$ nanocomposite as a high power cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 220: 122-129.
- [7] Wu X B, Wang S H, Li X C, et al. Promoting long-term cycling performance of high-voltage $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ by the stabilization of electrode/electrolyte interface[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(4): 1006-1013.
- [8] Wang D Y, Xiao J, Xu W, et al. Preparation and electrochemical investigation of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(4): 2241-2245.
- [9] Khasanova N R, Drozhzhin O A, Fedotov S S, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4\text{F}$ (M = Fe, Mn) cathode materials[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2013, 4: 860-867.
- [10] Wang L, Ma Y L, Qu Y T, et al. Influence of fluoroethylene carbonate as co-solvent on the high-voltage performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 8-15.
- [11] Sharabi R, Markevich E, Fridman K, et al. Electrolyte solu-

- tion for the improved cycling performance of LiCoPO_4/C composite cathodes[J]. *Electrochemistry Communications* 2013, 28: 20-23.
- [12] Wu Y P(吴宇平). *Li-ion batteries: Application and practices*[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004: 213-214.
- [13] Xu W, Chen X L, Ding F, et al. Reinvestigation on the state-of-the-art nonaqueous carbonate electrolytes for 5 V Li-ion battery applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 213: 304-316.
- [14] Kiyoshi K. Anodic oxidation of nonaqueous electrolytes on cathode materials and current collectors for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 123-129.
- [15] Luo Y, Lu T L, Zhang Y X, et al. Enhanced electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode using an electrolyte with 3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)-1,1,2,2-tetrafluoropropane[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 323: 134-141.
- [16] Wu X W, Li X H, Wang Z X, et al. Comprehensive reinvestigation on the initial coulombic efficiency and capacity fading mechanism of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ at low rate and elevated temperature[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(4): 1029-1038.
- [17] Khasanova N R, Gavrilov A N, Antipov E V, et al. Structural transformation of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ upon Li-deintercalation[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 355-360.
- [18] Okumura T, Shikano M, Yamaguchi Y, et al. Structural changes in $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ during lithium-ion battery reactions[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(8): 2839-2847.
- [19] Yan G C, Li X H, Wang Z X, et al. Tris(trimethylsilyl)phosphate: A film-forming additive for high voltage cathode material in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 1306-1311.
- [20] Zheng X Y, Huang T, Pan Y, et al. High-voltage performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /graphite batteries with di-(methylsulfonyl) methane as a new sulfone-based electrolyte additive[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 196-202.
- [21] Li Y, Lian F, Ma L L, et al. Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive for improving the electrochemical performances of high-capacity $\text{Li}_{1.16}[\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}]_{0.84}\text{O}_2$ material[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 168: 261-270.
- [22] Wang C Y, Yu L, Fan W Z, et al. 3,3'-(Ethylenedioxy) dipropionitrile as an electrolyte additive for 4.5 V $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /graphite cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(11): 9630-9639.
- [23] Martha S K, Nanda J, Veith G M, et al. Surface studies of high voltage lithium rich composition: $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216: 179-186.
- [24] Xu M Q, Zhou L, Dong Q N, et al. Development of novel lithium borate additives for designed surface modification of high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 8(4): 1308-1319.
- [25] Markevich E, Sharabi R, Gottlieb H, et al. Reasons for capacity fading of LiCoPO_4 cathodes in LiPF_6 containing electrolyte solutions [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 15(1): 22-25.

Influences of FEC-based Electrolyte on Electrochemical Performance of High Voltage Cathode Material $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$

WANG Zhi-gang¹, ZHAO Wei-min¹, WANG Hong-chun¹,
LIN Min¹, GONG Zheng-liang^{1*}, YANG Yong^{1,2}

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surfaces, and College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The effects of fluoroethylene carbonate (FEC) as co-solvent on electrochemical performance of high voltage cathode material $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ were investigated. Compared with traditional carbonate based electrolyte ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ EC/DMC (1:1, *m:m*), the FEC/DMC based electrolyte significantly improved the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$. After 100 cycles between 3 V and 5.4 V at 1C rate, the capacity retention of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ electrode in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ FEC/DMC (1:1, *m:m*) was 52.6% , while that in the EC/DMC based electrolyte was only 14.5%. Possible functional mechanisms of FEC improving the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ were studied by LSV, EIS, SEM and XPS measurements. It was shown that compared with the traditional EC/DMC based electrolyte, the FEC/DMC based electrolyte exhibited higher stability at high voltage, which suppressed the side reactions at electrode/electrolyte interface when charged to high voltage, and improved the structure stability of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ during cycling, thus, significantly enhanced the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$.

Key words: lithium ion battery; high voltage electrolytes; fluoroethylene carbonate; $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$