

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

添加剂氟代碳酸乙烯酯对锂离子电池性能的影响

许杰 姚万浩 姚宜稳 王周成* 杨勇

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6$ /碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)+碳酸甲乙酯(EMC)(EC、DMC、EMC体积比为1:1:1)电解液中加入体积比为2%的添加剂氟代碳酸乙烯酯(FEC),用循环伏安法(CV)、扫描电镜(SEM)、能量散射光谱(EDS)、电化学阻抗谱(EIS)等方法,研究了FEC对锂离子电池性能及石墨化中间相碳微球(MCMB)电极/电解液界面性质的影响。结果表明,体积比2% FEC的添加可以抑制部分电解液溶剂的分解,在MCMB电极表面形成一层性能优良的固体电解质相界面(SEI)膜,降低了电池的阻抗,明显提高了电池的比容量和循环稳定性。

关键词: 添加剂; 氟代碳酸乙烯酯; 锂离子电池; 循环伏安; 能量散射光谱; 电化学阻抗谱

中图分类号: O646

Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on the Performance of Lithium Ion Battery

XU Jie YAO Wan-Hao YAO Yi-Wen WANG Zhou-Cheng* YANG Yong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Fluoroethylene carbonate (FEC) with a volume ratio of 2% was added to the electrolyte containing $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6$ in ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), and methyl ethyl carbonate (EMC) (1:1:1 by volume). The effects of FEC on lithium ion battery performance and on the mesocarbon microbead (MCMB) electrode/electrolyte interphase were studied by cyclic voltammetry (CV), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicated that the application of a 2% (volume ratio) of FEC suppressed electrolyte decomposition and caused the formation of an excellent solid electrolyte interphase (SEI) film on the MCMB electrode. The battery resistance decreased while the specific capacity and cyclic stability of the battery increased.

Key Words: Additive; Fluoroethylene carbonate; Lithium ion battery; Cyclic voltammetry; Energy dispersive spectroscopy; Electrochemical impedance spectroscopy

锂离子电池有开路电压高、能量密度大、输出功率大、循环性能好等优点,自从1991年商品化以来,锂离子电池逐渐成为重要的能量储存设备,在电子产品、交通工具、航空领域等方面的应用日益广泛。目前,锂离子电池的研究工作主要集中在三个方面:(1)提高电池性能,(2)降低成本,(3)使用环境友好材料。其中,为了扩大锂电池的应用范围,提高电池的性能(如高比能量密度,良好的循环性能等)

日渐成为研究工作的重点。

电解液作为锂离子电池的三大主要材料之一,其组成对电池的性能有重要影响,现在市场上的锂离子电池多采用 LiPF_6 为电解质盐,碳酸酯类化合物如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)等为电解液有机溶剂,通常采用二元或三元混合溶剂体系来满足一定的要求,如较稳定的温度窗口、电化学窗口和较高的

Received: September 10, 2008; Revised: October 21, 2008; Published on Web: December 1, 2008.

*Corresponding author. Email: zcwang@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2180738.

国家基础研究重大项目计划(2007CB209702)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

离子电导率等. 此外, 近几年电解液添加剂的使用也引起了人们的极大关注, 因为其添加量较少(通常体积比不超过 5%), 几乎不增加电池的成本, 但却能增加电解液的功能, 显著提高电池的性能^[1].

锂离子电池在首次充放电过程中会有部分电解液发生不可逆分解反应, 在负极表面形成一层固体电解液相界面膜(solid electrolyte interphase film, 简称SEI膜). 研究表明, SEI膜性能直接关系电池性能的好坏^[2-5]. 由于电解液与电极材料是直接接触的, 因此除了电解液自身的因素, 电极材料的表面结构也对电解液以及电极/电解液界面的稳定性有重要影响. 锂离子电池现多采用碳材料作为电池的负极, 据文献^[6,7]报道, 碳材料表面存在有一些不规则结构, 对电解液的不可逆分解起催化作用, 导致了碳材料的电化学性能退化, 严重影响电池的性能. 研究者们认为, 表面修饰会使碳材料表面的催化活性失活^[8-10]. 为此, 人们研究开发出了多种电解液添加剂, 以期其能在碳负极表面形成性能优良的 SEI 膜, 起到良好的表面修饰作用, 保护碳材料, 抑制电解液的分解, 进而提高锂电池的性能. 目前为止, 研究最多的添加剂是碳酸亚乙烯酯(VC), 据文献^[11,12]报道, 在电解液中添加少量 VC, 可以在碳负极表面形成一层以有机物为主的 SEI 膜, 减少电解质盐分解产物(LiF 和 Li_xPF_y 等)的生成量, 抑制负极碳的脱落. 但是 VC 不稳定, 易发生聚合反应, 不易保存. 此外, 常见的此类添加剂还有乙烯基碳酸亚乙酯(VEC)^[13,14]、亚硫酸乙烯酯(ES)^[4,15]等. 氟代碳酸乙烯酯(FEC)作为一种新型 EC 基电解液添加剂, 对石墨化中间相碳微球(MCMB)电极和电池性能的影响尚未见报道. 本文首先通过电化学性能测试考察了 FEC 对电池正负极材料的影响, 然后通过循环伏安(CV)、扫描电镜(SEM)、能量散射光谱(EDS)、电化学阻抗谱(EIS)等方法着重研究 FEC 对 MCMB 电极/电解液界面性质的影响.

1 实验部分

1.1 电池充放电性能测试

电极片的制备: 将石墨化中间相碳微球(MCMB)/尖晶石型锰酸锂(LiMn_2O_4)、粘结剂(PVDF)和乙炔黑按照质量比 85:10:5 混合, 添加一定量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂, 将混合物球磨成均匀的浆液后涂在预处理过的铜箔上, 在真空干燥箱内于 120 °C 下烘 2 h, 16 MPa 下压片, 得电极片.

电池组装: 在手套箱内, 以电极片为正极, 金属锂为负极, Celgard2400 为隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (EC、DMC、EMC 体积比为 1:1:1)为基本电解液(东莞杉杉电池材料有限公司, 电池级), 添加剂 FEC(福建创鑫科技开发有限公司, 纯度 $\geq 99.6\%$)的体积比为 2%(以下同), 组装成 CR2025 型扣式半电池, 充放电性能测试在武汉兰电公司生产的 CT2001A 充放电系统上进行.

1.2 电化学性能测试

以 MCMB 电极片为工作电极, 锂片作辅助电极和参比电极, 采用实验室制的三电极体系作循环伏安测试, 扫描速率为 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 用 MCMB/Li 半电池进行 EIS 测试, 测试频率范围 $10^5 - 10^{-2} \text{ Hz}$, 交流信号振幅 5 mV. 两组测试均使用上海辰华仪器公司生产的 CHI 660C 型恒电位/恒电流仪. EIS 数据拟合采用 ZSimpWin3.10 分析软件.

1.3 电极表面 SEI 膜形貌观察与 EDS 分析

用 LEO-1530 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 德国 LEO 公司)与附带的能量散射光谱仪(EDS, 英国 Oxford 公司)观察电极表面形成的 SEI 膜形貌及分析 SEI 膜的元素组成.

2 结果与讨论

2.1 电池的循环性能

图1为室温下以 0.5C 倍率充放电的 MCMB/Li 电池放电容量循环曲线. 由图可见, 添加剂 FEC 对电池性能的作用很明显, 不含 FEC 的电池放电比容量较低, 且循环性能较差. 而添加 2% FEC 的电池的放电比容量较高, 且其循环性能有明显改善, 比较稳定.

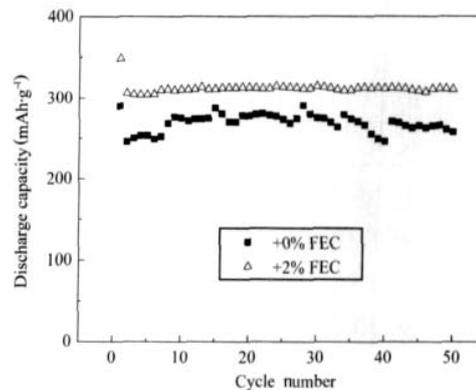


图1 室温下以 0.5C 倍率充放电的 MCMB/Li 电池的循环性能曲线

Fig.1 Plot of capacity retention of MCMB/Li cell at 0.5C rate at room temperature

The cell charge and discharge cut-off voltages were 3.0 and 0.005 V, respectively.

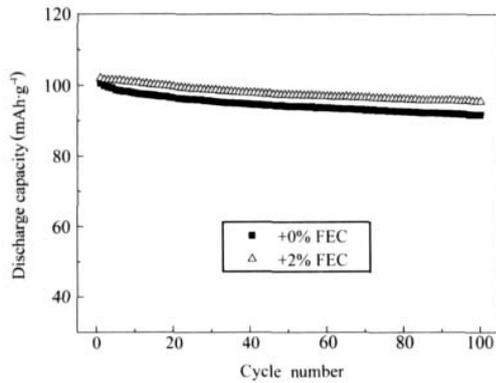


图2 室温下以0.5C倍率充放电的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池的循环性能曲线

Fig.2 Plot of capacity retention of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell at 0.5C rate at room temperature

The cell charge and discharge cut-off voltages were 3.5 and 4.5 V, respectively.

图2为室温下以0.5C倍率充放电的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池放电容量循环曲线。从图中可以看出,添加2% FEC对电池的比容量和循环性能影响不大,表明FEC对 LiMn_2O_4 材料没有负面作用。综上可知,FEC用作商业化锂离子电池的EC基电解液添加剂,可以改善电池的性能。

2.2 MCMB电极的CV行为研究

图3为MCMB电极在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (EC、DMC、EMC体积比为1:1:1)电解液和添加了FEC的电解液体系中的前二周循环伏安曲线。如图3(a)所示,不含添加剂时,在首次负向电位扫描过程中,在电极电位0.6V左右出现一个还原电流峰,对应于电解液中溶剂组分的还原分解,并形成固体电解质相界面(SEI)膜^[16,17];从图3(b)可以看出,添加体积比2% FEC后,在首次负向电位扫描过程中,在电极电位1.0V处出现一新的还原电

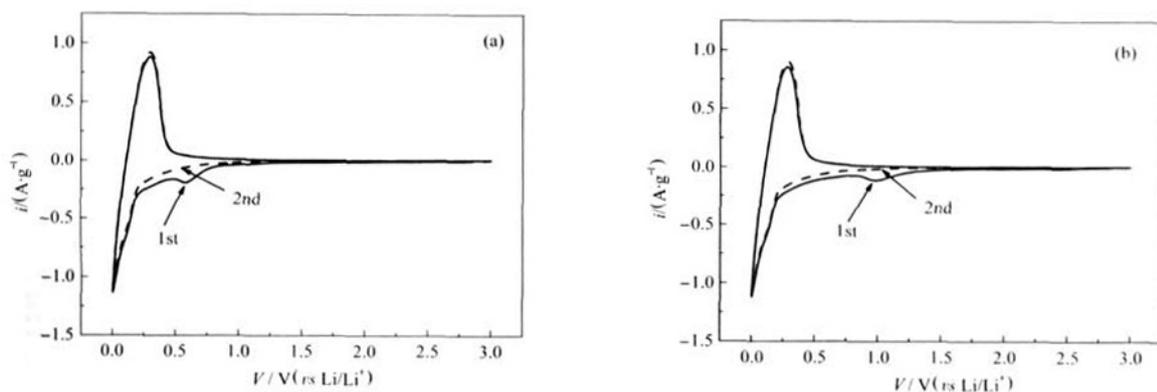


图3 MCMB电极在不同电解液中的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms at $0.5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ of MCMB electrode in the electrolyte

(a) without additive; (b) with 2% FEC

流峰,应为添加剂FEC在MCMB电极上的还原分解,并在电极表面形成SEI膜,随着扫描电位的降低,在0.6V处没有出现溶剂的还原电流峰,表明FEC的添加,能有效地抑制0.6V处溶剂的分解。第二次负扫时两图中的还原电流峰均消失,表明负极上的SEI膜在首次循环过程中基本形成。两图中在0V左右出现的强电流还原峰和0.25V左右出现的强氧化峰分别为锂离子在MCMB电极中的嵌入和脱出。

2.3 电极表面SEI膜形貌观察与EDS分析

在手套箱中将经过2周CV循环后的MCMB电极片拆下,用溶剂碳酸二甲酯(DMC,易挥发)清洗,除去电极表面残留的电解液,然后放置在手套箱中,待自然晾干后进行SEM观察及EDS分析。电极在电解液中循环之前的形貌如图4(a1, a2)所示,MCMB电极材料颗粒呈球状,没有膜的覆盖,其上的细小纹理在高倍放大图片上清晰可见;在电解液中循环2周后,明显可以看到电极表面被一层膜覆盖,并且两种情况下的电极上的膜是完全不同的。如图4(b1, b2)所示,在不含添加剂的电解液中循环2周后,MCMB电极表面上形成的膜比较厚且粗糙、致密;而在含有FEC的电解液中循环2周后的MCMB电极表面上形成的膜比较薄,见图4(c1, c2),并且在高倍放大图片上可以看到,碳球表面不同位置上膜的厚度是不一样的,原因可能是碳球表面的不规则结构所致,在催化活性位点处,物质反应剧烈,相应的膜物质产物分布则会较多,而在其它处则相对较少。

图5是MCMB电极表面的EDS测试结果,未在电解液中循环的MCMB电极表面只含有C元素,见图5(a),是为MCMB材料本身。在不含添加剂的电

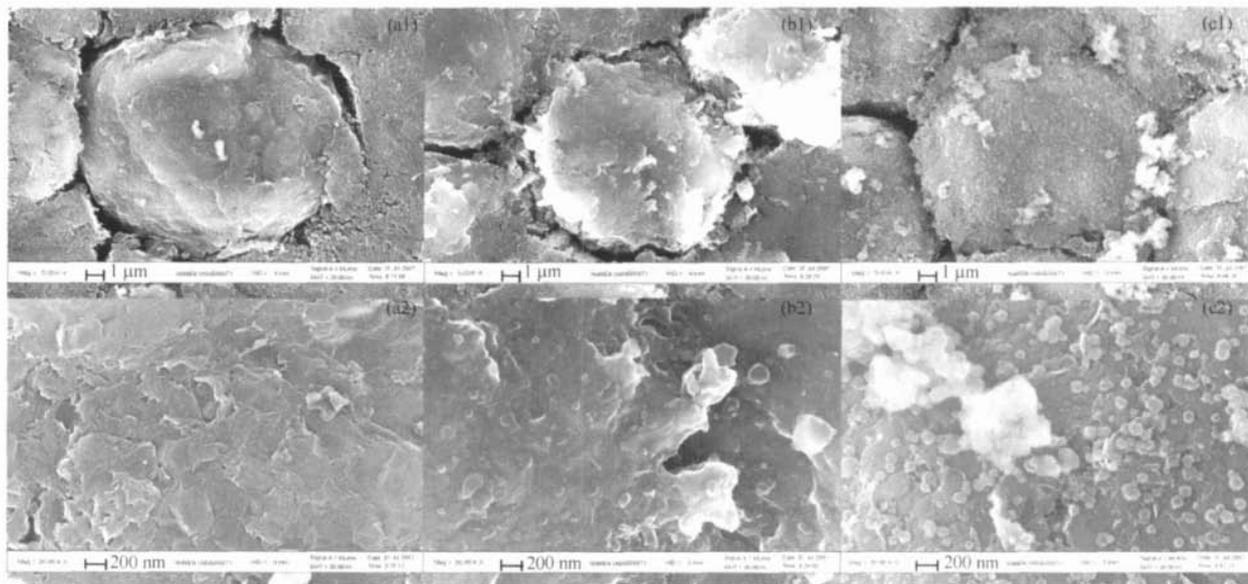


图4 MCMB 电极表面 SEM 图

Fig.4 SEM images of surface morphology of MCMB electrodes

(a1, a2) before cycling; (b1, b2) after 2 cycles without additive; (c1, c2) after 2 cycles with 2% FEC

解液中循环后的电极表面上则多了出氧元素, 见图5(b), 此结果表明, 不含添加剂时, SEI膜的主要成分是碳氧化物, 应为部分电解液溶剂的分解产物. 添加了2% FEC后, 见图5(c), 膜成分中又多出了F元素, 结合CV结果, 可以推断, 电解液中添加FEC后, MCMB电极表面的SEI膜主要应为FEC的分解产物. 正因为较高电位处的FEC的分解产物覆盖在了MCMB电极表面, 形成了性能优良的SEI膜, 才能有效地抑制较低电位下的电解液溶剂的分解.

2.4 EIS 研究

在不同的嵌锂电位(2.5、1.5、0.6、0.05 V)下, 测试 MCMB/Li 电池的阻抗, 以基本电解液作对比, 考察在电极表面 SEI 膜形成过程中添加剂 FEC 对 SEI 膜及电池总阻抗的影响. 图 6 所示为不含 FEC

和含有 2% FEC 的电池在首次放电至不同电压处的 Nyquist 谱图, 谱线由两个半圆和一条斜线组成. 可以用图 7 的等效电路表示该体系^[18-21], 其中, 高频区的 R_s 代表电解液的电阻, 为锂离子在电解液中的迁移过程; 中频区的并联回路对应的是锂离子在 SEI 膜中的迁移过程, R_{film} 、 CPE_{film} 分别代表 SEI 膜电阻和界面电容; 低频区的并联回路对应的是 SEI 膜/电极界面双电层电容(CPE_{dl})和电荷转移电阻(R_{ct}), W 代表的是锂离子在固相中的迁移过程.

由图6明显看出, 添加FEC后, 电池的总阻抗降低很多. 经拟合得, 在不同的嵌锂电位(2.5、1.5、0.6、0.05 V)下, 不含添加剂的MCMB电极上的膜阻抗值分别为821.3、1082、985.5、1224 Ω , 添加2% FEC后的MCMB电极上的膜阻抗值分别为451.3、467.6、

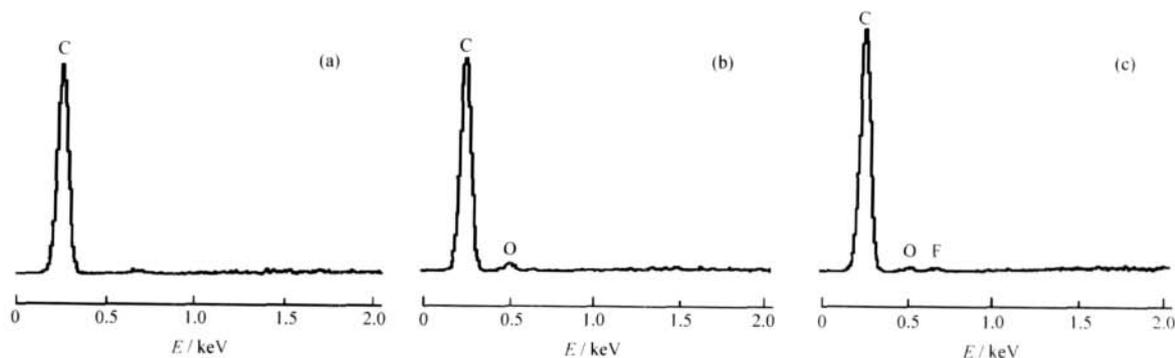


图5 MCMB 电极表面的 EDS 分析

Fig.5 EDS analysis of the MCMB electrode surface

(a) before cycled in the electrolyte; (b) cycled in the electrolyte without additive; (c) cycled in the electrolyte with 2% FEC

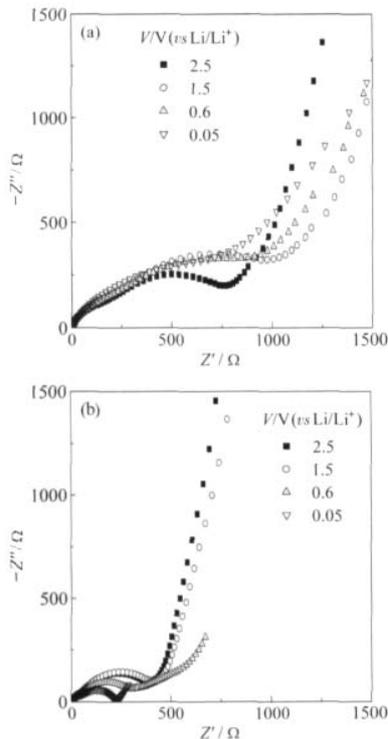


图6 MCMB/Li电池首次放电至不同电压时的Nyquist图
Fig.6 Nyquist plots for MCMB/Li cell measured at different voltages
(a) without additive; (b) with 2% FEC

20.22、26.39 Ω。两组数据结果显示,随着电压的降低,不含添加剂的膜阻抗值增大,而含有添加剂的膜阻抗明显降低,0.05 V时,不含添加剂的膜阻抗比含有添加剂的膜阻抗高近50倍。由此可见,添加FEC后,在MCMB电极表面上形成了一层薄而稳定的、比较有利于锂离子通过的优良SEI膜,因此MCMB/Li电池的阻抗降低,电池的循环性能得到提高。

2.5 FEC 反应机理研究

从结构上来看, FEC 比 EC 多了一个氟取代基团(如图 8 所示),此基团有很强的吸电子能力,因此可以解释在较高的电位下, FEC 即可发生还原分解反应。由 EDS 分析知,添加 FEC 后, MCMB 电极表面的 SEI 膜的主要成分元素有 C、O、F, 其中的 F 应是来自 FEC 的分解, 由此提出图 9 所示的 FEC 分解反应机理, FEC 中 C=O 上的 O 与 Li⁺有强配位

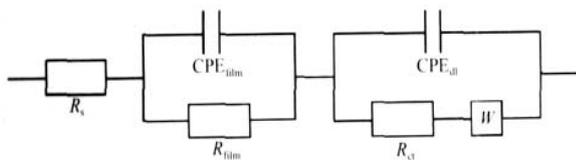


图7 MCMB/Li 电池等效电路
Fig.7 Equivalent circuit for MCMB/Li cell

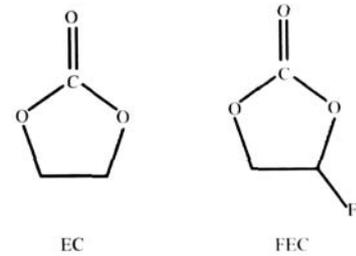


图8 EC 和 FEC 的化学结构式
Fig.8 Chemical structures of EC and FEC

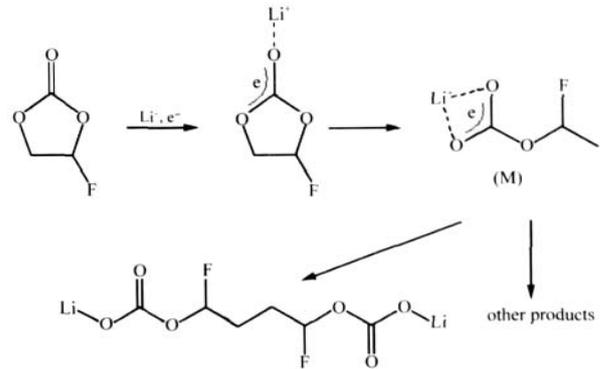


图9 FEC 的反应机理
Fig.9 The reaction mechanism of FEC

作用, 得到外界一个电子后还原生成一自由基负离子中间体 M, M 有很高的反应活性, 比如可以发生二聚反应或与其它反应中间体发生反应生成其它产物等。在较高还原电位下, 生成的含氟产物首先占据 MCMB 电极表面的活性位点, 能有效抑制较低电位下电解液溶剂的分解。

3 结论

在电解液中添加 2% FEC 能显著提高 MCMB/Li 电池的比容量、循环性能等, 且 FEC 对 LiMn₂O₄ 材料没有消极作用。CV 结果表明, 添加剂 FEC 在较高的电位下发生了还原分解反应, 有效地抑制了较低电位下电解液溶剂的分解还原, MCMB 电极表面的 SEI 膜在首次放电过程中基本形成; SEM、EDS、EIS 结果表明, 在电解液中添加 2% FEC, MCMB 电极表面的 SEI 膜主要由 FEC 的分解产物形成, 其膜层比较薄且稳定, 有利于锂离子脱嵌, 降低了 MCMB 电极上的 SEI 膜阻抗及电池的总阻抗。MCMB 电极表面上形成性能优良的 SEI 膜是电池性能得到提高的主要原因。根据实验结果, 提出了 FEC 的分解反应机理。

致谢：感谢福建创鑫科技开发有限公司提供 FEC 添加剂。

References

- 1 Zhang, S. S. *J. Power Sources*, **2006**, **162**: 1379
- 2 Cai, Z. P.; Xu, M. Q.; Li, W. S.; Zuo, X. X.; Zhou, D. Y. *Chinese Battery Industry*, **2008**, **13**: 68 [蔡宗平, 许梦清, 李伟善, 左晓溪, 周代营. *电池工业*, **2008**, **13**: 68]
- 3 Xie, X. H.; Chen, L. B.; Sun, W.; Xie, J. Y. *J. Power Sources*, **2007**, **174**: 784
- 4 Mogi, R.; Inaba, M.; Jeong, S. K.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**: A1578
- 5 Abe, K.; Miyoshi, K.; Hattori, T.; Ushigoe, Y.; Yoshitake, H. *J. Power Sources*, **2008**, **184**: 449
- 6 Bar-Tow, D.; Peled, E.; Burstein, L. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**: 824
- 7 Peled, E.; Bar-Tow, D.; Merson, A.; Gladkikh A.; Burstein, L.; Golodnitsky, D. *J. Power Sources*, **2001**, **97-98**: 52
- 8 Wu, Y. P.; Jiang, C.; Wan, C.; Holze, R. *J. Power Sources*, **2002**, **111**: 329
- 9 Cao, Y. L.; Xiao, L. F.; Yang, H. Z. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**, **6**: A30
- 10 Pan, Q. M.; Guo, K. K.; Wang, L. Z.; Fang, S. B. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**: A1218
- 11 Aurbach, D.; Gamolsky, K.; Markovsky, B.; Gofer, Y.; Schmidt, M.; Heider, U. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**: 1423
- 12 Oesten, R.; Heider, U.; Schmidt, M. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**: 391
- 13 Chen, G.; Zhuang, G. V.; Richardson, T. J.; Liu, G. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**, **8**: A344
- 14 Hu, Y. S.; Kong, W. H.; Wang, Z. X.; Li, H.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**: 126
- 15 Wrodnigg, G. H.; Besenhard, J. Q.; Winter, M. *J. Power Sources*, **2001**, **97-98**: 592
- 16 Matsuoka, O.; Hiwara, A.; Omi, T.; Toriida, M.; Hayashi, T.; Tanaka, C.; Saito, Y.; Ishida, T.; Tan, H.; Ono, S. S.; Yamamoto, S. *J. Power Sources*, **2002**, **108**: 128
- 17 Ota, H.; Sakata, Y.; Inoue, A.; Yamaguchi, S. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**: A1659
- 18 Funabiki, A.; Inaba, M.; Ogumi, Z.; Yuasa, S.; Otsuji, J.; Tasaka, A. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 172
- 19 Komaba, S.; Itabashi, T.; Kaplan, B.; Groult, H.; Kumagai, N. *Electrochem. Commun.*, **2003**, **5**: 962
- 20 Ufheil, J.; Baertsch, M. C.; Wursig, A.; Novák, P. *Electrochim. Acta*, **2005**, **50**: 1733.
- 21 Nakahara, H.; Yoon, S. Y.; Nutt, S. *J. Power Sources*, **2006**, **158**: 6