

学校编码: 10384
学号: X2011192001

分类号_____密级_____
UDC_____

厦门大学

硕士 学位 论文

**氟代碳酸乙烯酯(FEC)及甲基二磺酸亚甲酯(MMDS)
电解液添加剂研究**

**Study of Fluoroethylene Carbonate (FEC) and Methylene
Methanedisulfonate (MMDS) as Electrolyte Additives**

卞锋菊

指导教师姓名: 杨 勇 教 授
第二导师姓名: 刘新平 高级工程师
专业名称: 化 学 工 程
论文提交日期: 2015 年 9 月
论文答辩时间: 2015 年 12 月
学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2015 年 9 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下, 独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果, 均在文中以适当方式明确标明, 并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外, 该学位论文为()课题(组)的研究成果, 获得()课题(组)经费或实验室的资助, 在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称, 未有此项声明内容的, 可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
() 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.1.1 锂离子电池概述.....	1
1.1.2 锂离子电池的工作原理.....	2
1.2 锂离子电池的基本组成.....	3
1.2.1 锂离子电池正极材料.....	3
1.2.2 锂离子电池负极材料.....	4
1.2.3 锂离子电池电解质.....	6
1.3 锂离子电池电解液与电极材料的相容性.....	10
1.3.1 电解液与碳负极材料的相容性.....	10
1.3.2 电解液与正极材料间的相容性.....	14
1.4 锂离子电池电解液添加剂.....	15
1.4.1 负极 SEI 成膜添加剂.....	16
1.4.2 导电添加剂.....	19
1.4.3 阻燃添加剂.....	20
1.4.4 过充保护添加剂.....	21
1.4.5 其它添加剂.....	22
1.5 本论文的主要内容和研究目的.....	22
参考文献.....	23
第二章 实验方法与原理	31
2.1 实验材料.....	31
2.1.1 主要化学试剂.....	31
2.1.2 实验仪器设备.....	32
2.2 电池制作.....	33
2.2.1 电解液配制.....	33
2.2.2 电极制备.....	33
2.2.3 电池组装.....	35
2.4 电化学性能测试.....	37
2.4.1 电解液离子电导率测试.....	37
2.4.2 电化学阻抗谱测试.....	38

2.4.3 循环伏安测试.....	38
2.4.4 扣式电池充放电测试.....	39
2.4.5 软包装电池低温性能测试.....	39
2.4.6 软包装电池高温循环测试.....	39
2.4.7 软包装电池三电极测试.....	40
2.5 电极/电解液界面表征.....	40
参考文献.....	41
第三章 添加剂 FEC 的研究	42
3.1 引言.....	42
3.2 电解液离子电导率测试.....	43
3.3 软包装电池电化学性能测试.....	43
3.3.1 SEI 膜形成.....	43
3.3.2 低温性能.....	46
3.4 交流阻抗.....	48
3.5 三电极分析.....	50
3.6 本章小结.....	52
参考文献.....	52
第四章 添加剂 MMDS 的研究	54
4.1 引言.....	54
4.2 实验.....	55
4.3 结果与讨论.....	55
4.3.1 SEI 膜成膜分析.....	55
4.3.2 MMDS 对电池高温循环的影响.....	61
4.3.3 三电极分析.....	63
4.4 本章小结.....	73
参考文献.....	74
第五章 论文的总结	77
攻读硕士学位期间发表的文章及申请专利	79
致谢.....	80

TABLE OF CONTENT

Abstract in Chinese.....	I
Abstract.....	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction.....	1
1.1.1 Introduction of lithium-ion batteries	1
1.1.2 Principle of lithium-ion batteries.....	2
1.2 Materials of lithium-ion batteries	3
1.2.1 Cathode materials.....	3
1.2.2 Anode materials.....	4
1.2.3 Electrolyte	6
1.3 Compatibility of electrolyte and electrode	10
1.3.1 Compatibility of electrolyte and anode materials.....	10
1.3.2 Compatibility of electrolyte and cathode materials.....	14
1.4 Electrolyte additives.....	15
1.4.1 SEI film forming additives	16
1.4.2 Conductive additives.....	19
1.4.3 Flame retardant additives	20
1.4.4 Overcharge protection additives.....	21
1.4.5 Others	22
1.5 Purpose and content of this thesis	22
Reference	23
Chapter 2 Experimental and instruments.....	31
2.1 Experiment reagents and instruments	31
2.1.1 Reagents.....	31
2.1.2 Instruments.....	32
2.2 Battery preparation.....	33
2.2.1 Preparation of electrolyte	33
2.2.2 Electrodes preparation.....	33
2.2.3 Assembly of the batteries.....	35
2.4 Electrochemical measurements	37
2.4.1 Ionic conductivity test	37
2.4.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)	38
2.4.3 Cyclic Voltammetry(CV)	38

2.4.4 Charge-discharge test	39
2.4.5 Low temperature performance test.....	39
2.3.6 High temperature performance test	39
2.4.7 Three-electrode pouch cell test	40
2.5 Solid electrolyte interfacial characterization.....	40
Reference	41
 Chapter 3 Fluoroethylene carbonate	42
3.1 Introduction.....	42
3.2 Electrolyte conductivity	43
3.3 Electrochemical performance measurement	43
3.3.1 SEI film forming	43
3.3.2 Low temperature performance	46
3.4 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)	48
3.5 Three-electrode pouch cell test	50
3.6 Summary	52
Reference	52
 Chapter 4 Methylene methanedisulfonate	54
4.1 Introduction.....	54
4.2 Experimental	55
4.3 Result and discussion	55
4.3.1 SEI film forming	55
4.3.2 High temperature performance.....	61
4.3.3 Three-electrode pouch cell test	63
4.4 Summary	73
Reference	74
 Chapter 5 Conclusions	77
Publications.....	79
Acknowledgements.....	80

摘要

锂离子电池是近年来电化学能源领域的研究热点，锂离子电池电解液提供锂离子穿梭于正负极之间，是锂离子电池获得高电压、高比能量以及高比功率的重要前提条件，也对电池的其他性能（如高低温及其安全性能）等起着关键作用，因此研发功能电解液是开发高性能锂离子电池时需要考虑的重要课题。功能电解液主要包括基础电解液（基础溶剂及其电解质）与添加剂两种组分，添加剂由于其只要在基础电解液中进行少量的添加就能做为功能电解液进而有效改善锂离子电池电化学性能，且不需要改变锂离子电池的结构和工艺的特点，成为功能电解液研究的热点之一。

本论文选择了两种电解液添加剂氟代碳酸乙烯酯(FEC)和甲基二磺酸亚甲酯(MMDS)来分别研究添加剂对负极/电解液界面和正极/电解液界面的改善作用。通过电导率测试、交流阻抗、循环伏安测试、充放电测试、软包电池低温测试、软包电池高温循环测试、软包电池三电极测试以及SEM、EDS表征等一系列实验方法，论文工作的主要结论如下：

通过磷酸铁锂/石墨全电池研究了电解液添加剂氟代乙烯碳酸酯(FEC)对电池低温性能的影响。电池充放电实验证明，FEC添加剂能够在负极表面形成良好的固体电解质界面层(SEI)。低温放电实验表明，在电解液中添加5%FEC后，电池-40 °C放电容量保持率可以从31.7%提高到43.7%，并且提高放电平台电位。交流阻抗测试结果表明，FEC的加入能够有效降低电池的界面传荷阻抗(Rct)。三电极结果表明，FEC对电池低温性能的影响主要是降低了碳负极在低温下的极化。因此，FEC作为磷酸铁锂电池电解液添加剂，虽不能改变电解液在低温下的电导率，但因为其还原产物能够在负极表面形成良好的SEI膜，有效降低电池在低温下的界面传荷阻抗，从而减小低温负极极化，改善磷酸铁锂电池的低温放电性能。

通过锰酸锂/石墨电池研究了添加剂MMDS对电池高温(50 °C)循环性能的影响。在常规电解液中加入2%添加剂MMDS，LiMn₂O₄/石墨软包电池的高温循环性能显著提高。扣式电池首次充放电dQ/dV曲线和对经过首次循环的极片进

行能谱分析(EDS)测试结果表明, MMDS 在正极和负极都发生了分解。由软包电池三电极的分析结果可知, 添加了 MMDS 后下降的这部分电池容量是可逆的, 锂依然具有充放电活性, 这部分锂储存在正极中。不含电解液添加剂 MMDS 的电池, 容量衰减的原因主要是循环过程中锂消耗以及正极锰酸锂材料结构破坏。添加了 MMDS 的电池, 容量衰减的原因主要为循环过程中锂消耗。电解液添加剂 MMDS 能够对 LiMn_2O_4 起到部分保护作用, 从而提高电池 50°C 循环容量保持率。

关键词: 锂离子电池; 固体电解质界面(SEI)膜; 氟代碳酸乙烯酯(FEC); 甲基二磺酸亚甲酯(MMDS)

Abstract

Lithium ion batteries have been a top topic of green energy recent years. Electrolyte is an essential element to transport lithium ions between anode and cathode so that batteries can get high voltage, high energy density and high power, it also involves in improvements of other performances as high-low temperature and safety. These characteristics make electrolyte a best way to develop lithium ion batteries' performances. Small amount of electrolyte can significantly improve electrochemical performance of lithium ion battery and it does not need to change battery structure and process. Electrolyte additives have been becoming a hotspot for researchers.

This thesis studied the influences of fluoroethylene carbonate (FEC) and methylene methanedisulfonate (MMDS) as electrolyte additives on batteries' low temperature performance by conductivity test, Electrochemical Impedance Spectrum (EIS), Cyclic Voltammetry (CV), charge and discharge test, low temperature discharge, high temperature cycle, three electrode pouch cell test, Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive Spectrometer (EDS).

The main conclusions are as follows:

The effects of fluoroethylene carbonate (FEC) on the low temperature performance of lithium ion phosphate full battery were evaluated by different techniques. Commercial electrolyte with 5wt% FEC will make solid electrolyte interface (SEI) film formed better on the graphite electrodes. The discharge capacity retention at -40 °C was increased from 31.7% to 43.7%, and the discharge voltage plateau of the cell was raised too. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and three electrode battery test results showed the improved low temperature performance due to a reduced charge transfer resistance and a lower polarization on the graphite electrode. Although FEC could not improve conductivity of electrolyte at low temperature, it could form a better SEI film on graphite surface to reduce R_{ct} at low

temperature which will reduce low temperature anode polarization and improve low temperature performance of LiFePO₄/graphite cells.

Also studied the effects of methylene methanedisulfonate (MMDS) on cycle performance of LiMn₂O₄/graphite cells at high-temperature (50 °C). Routine electrolyte with 2 wt% MMDS could significantly improve cycling performance of LiMn₂O₄/graphite cells at high temperature. Analysis of differential capacity curves and energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS) indicated that MMDS decomposed on cathode and anode. The three-electrode system of pouch cell was used to reveal the capacity loss mechanism in the cells. It reason that the capacity fading of cells without MMDS in the electrolytes is irreversible lithium consumption during cycling and irreversible damage of LiMn₂O₄ material, whereby the capacity fading of cell with 2 wt% MMDS in electrolytes mainly originated from irreversible lithium consumption during cycling.

Key word: lithium ion battery; solid electrolyte interface (SEI) film; fluoroethylene carbonate (FEC); methylene methanedisulfonate (MMDS)

第一章 绪论

1.1 引言

电池是人类发展史上的伟大发明之一，亚历山德罗·伏特发明了伏打电堆，是第一个现代的化学电池，可以提供稳定的电流。经过 200 多年的发展，电池的种类和数量不断增加，应用范围不断拓宽，已经成为现代生活不可或缺的配备^[1]。

锂离子电池是 20 世纪 90 年代出现的绿色高能环保电池，具有工作电压高、比能量大、自放电小、循环寿命长、无记忆效应、可快速充放电和无环境污染等突出的优点^[2-4]。如今，锂离子电池已经成为移动电子设备^[5]、电动汽车用电源、储能电站^[6]等应用的理想电源。因而锂离子电池在现代电化学中备受关注。

1.1.1 锂离子电池概述

20 世纪 50 年代，锂金属由于其在众多非水溶液中表现出来的稳定性而得到关注，尽管锂很活泼，但是在锂金属表面会形成一层钝化层而抑制它与非水电解液的持续反应。但是以锂金属为负极的锂二次电池，在循环和安全性能方面表现不尽如人意^[7]，这是由于在充放电过程中，锂离子在电极表面的不均匀溶出和沉积，使得锂金属表面形貌发生变化，形成大量枝晶^[8]。一方面枝晶锂在靠近锂金属表面部位溶解而与锂脱离，形成失去电化学活性的“死锂”，导致活性锂的减少，引起电极活性比容量下降，同时“死锂”也给电池带来严重的安全隐患；另一方面，枝晶锂在电极表面的持续生长，可能穿透电池隔膜与正极接触导致电池发生内短路，引起电池大电流放电，造成电池局部过热，甚至电池发生燃烧爆炸^[9]。

1980 年，Armand^[10]首次提出了摇椅式电池(Rocking Chair Battery, RCB)构想。摇椅电池是利用活性离子的往返迁徙为工作原理的电池，即电池的正、负极分别使用适当的可以嵌、脱锂离子的宿主材料，那么整个电池的循环过程就是锂离子在两极间的嵌入和脱嵌过程，也就是锂离子从正极到负极或从负极到正极的定向迁移过程^[11]。锂以离子态而不是金属态存在于这种电池中，电池电化学过程中没有金属锂的溶出和沉积，解决了锂二次电池的枝晶问题，从原理上比金属锂

电池安全。但这种摇椅式电池由于其比容量低、锂离子扩散速度慢、倍率性能差，以及制备工艺复杂等原因，并未能走向市场。

寻找嵌、脱锂电位低而平稳的负极材料一直是长期以来制约锂离子二次电池发展的主要因素。直到 1990 年，日本 Sony 能源公司采用了石油焦作为锂离子二次电池负极材料，正极材料采用 LiCoO_2 ，这种全新的体系大大提高了锂离子电池的工作电压，成为锂离子电池发展史上的一个重要里程碑^[11]。同年，日本 Sony 公司和加拿大 Moli 公司几乎同时宣布了锂离子电池的商品化。从此，锂离子电池研究掀开一股热潮，锂离子电池工业开始迅猛发展。

1.1.2 锂离子电池的工作原理

锂离子电池是指以两种不同的能够可逆嵌入和脱出锂离子的化合物分别作为电池的正极和负极的二次电池体系。在充电过程中，锂离子从正极化合物中脱出并嵌入到负极材料层间，正极处于脱锂态，负极则处于嵌锂态；在放电过程中，锂离子从负极脱出并嵌入正极材料中，正极处于嵌锂态，负极则处于脱锂态。为保持电荷的平衡，锂离子在正负极之间迁移时，外电路有相应数量的电子传递。锂离子电池的充放电原理示意图如图 1-1 所示。

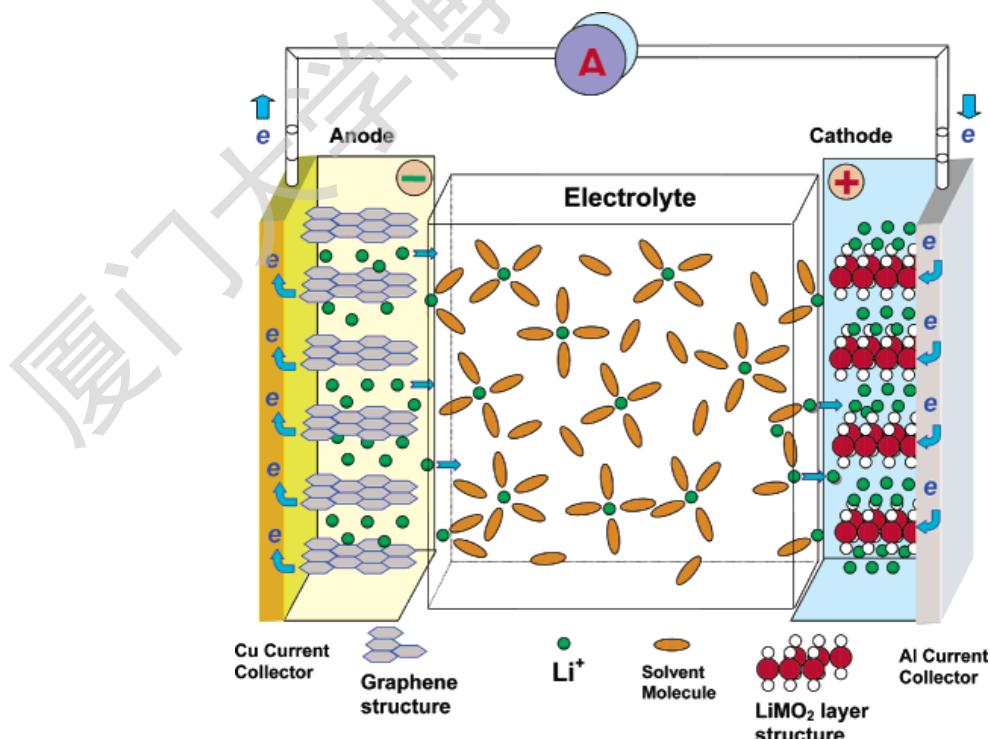
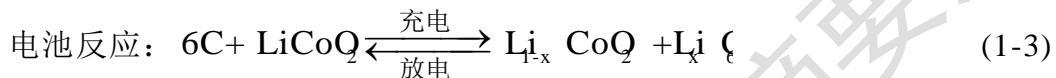
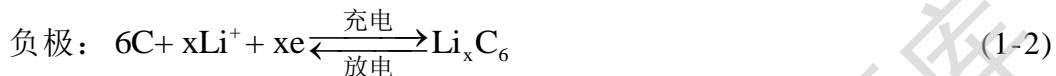
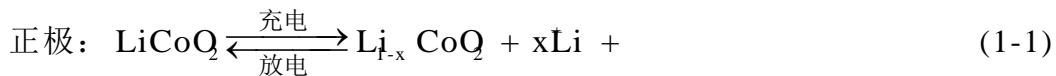


图 1-1 锂离子电池的充放电原理示意图^[12]

Fig. 1-1 Schematic diagram of charge and discharge of lithium ion battery

以正、负极分别采用 LiCoO_2 和石墨的锂离子电池为例，充放电过程中电化学反应可用以下方程式来表达：



1.2 锂离子电池的基本组成

1.2.1 锂离子电池正极材料

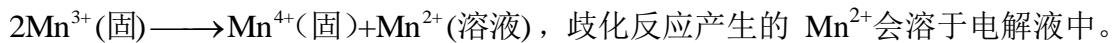
目前商品化锂离子电池使用的正极材料为过渡金属嵌锂氧化物。

LiCoO_2 是最早用于商品化锂离子电池的正极材料，具有优良的可逆性、放电容量、充放电效率、工作电压和稳定性等电化学性能。它的理论比容量为 274 mAh/g，实际可逆容量达到 140 mAh/g。由于生产工艺简单，且电化学性能稳定， LiCoO_2 步入市场后，一直处于垄断地位^[13]。但由于自然界中钴资源缺乏，且钴具有一定毒性，因此必须开发更廉价易得、环境友好的正极材料。

LiNiO_2 是继 LiCoO_2 后研究较多的层状化合物，它的理论比容量为 274 mAh/g，实际可逆容量达到 190~210 mAh/g。这种材料对电解质组成不敏感，没有环境污染，自放电率低，资源相对丰富且价格适宜，是一种理想的锂离子电池正极材料。但是 LiNiO_2 存在制备条件要求较高、储存过程以分解等问题。另外 LiNiO_2 在电极反应中形成的 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 可以再较高温度下释放出氧，引发电池安全问题。

尖晶石型的 LiMn_2O_4 具有原料资源丰富，成本低，易于制备，安全性好，工作电压高等优点，理论容量为 148 mAh/g，实际容量可达 130~140 mAh/g。但是由于 LiMn_2O_4 的循环性能不佳，特别是在高温下的容量衰减问题，这种材料还没有能广泛用作锂离子电池正极材料。 LiMn_2O_4 容量会发生缓慢衰减不仅跟材料自

身性质有关，也与电解质的性质密切相关，原因主要包括以下三方面^[14]：（1）锰的溶解，放电末期 Mn^{3+} 的浓度最高，在粒子表面的 Mn^{3+} 会发生歧化反应：



（2）Jahn-Teller 效应，放电末期在几个粒子表面发生此效应扩散到整体组分中。但该体系热力学不平衡，从立方到四方对称性的相转变会破坏结构，生成无序性增加的四方相结构。（3）锰的高氧化性。在有机溶剂中，已经高度脱锂的尖晶石结构在充电末期不稳定，也就是 Mn^{4+} 的高氧化性。目前常通过对材料进行掺杂包覆对其结构改性，通过掺杂来提高尖晶石结构的稳定性，提高电导率，减小比表面积，提高锂离子扩散系数等；通过包覆来减缓 HF 的腐蚀，增强高电压下的抗氧化性等。通过添加合适的电解液添加剂也可改变 $LiMn_2O_4$ /电解液界面性质，从而提高循环过程中的材料结构稳定性，具体内容将在本论文第四章中详细叙述。

具有橄榄石型结构的 $LiFePO_4$ ，工作电压 3.4 V，具有优异的循环性能和安全性能。同时铁资源储量丰富、价格低、无毒，因此 $LiFePO_4$ 材料在新能源汽车领域得到广泛关注^[15,16]，其具有循环寿命长、安全性能好、环境污染风险小等优点，被认为是理想的电动汽车用动力电池。但 $LiFePO_4$ 的导电性能差，低温下离子扩散速度慢，倍率性能差。 $LiFePO_4$ 颗粒纳米化可以缩短锂离子在材料中的扩散路径，改善电化学性能。通过添加导电剂或掺杂过渡金属元素等方式能提高材料的电导率，进而提高低温性能。另外通过包覆导电材料（如碳包覆、金属包覆）也可以有效提高磷酸铁锂的导电率。

1.2.2 锂离子电池负极材料

锂离子电池负极材料种类繁多，根据主体相的化学组成可分为无机非金属材料、金属材料、金属-非金属复合材料、金属氧化物和其它材料。其中无机非金属材料主要是碳材料、硅材料和复合材料。碳材料的出现解决了金属锂及其合金的安全问题，使得锂离子电池走向商业化道路。迄今为止，石墨类碳负极材料是综合性能最好的负极材料，用途最为广泛。

目前商业化广泛使用的锂离子电池负极材料主要包括以下两类：（1）石墨类碳负极材料，包括人造石墨和天然改性石墨；（2）立方尖晶石结构的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 。

晶体结构示意图如图 1-2 所示^[17]。

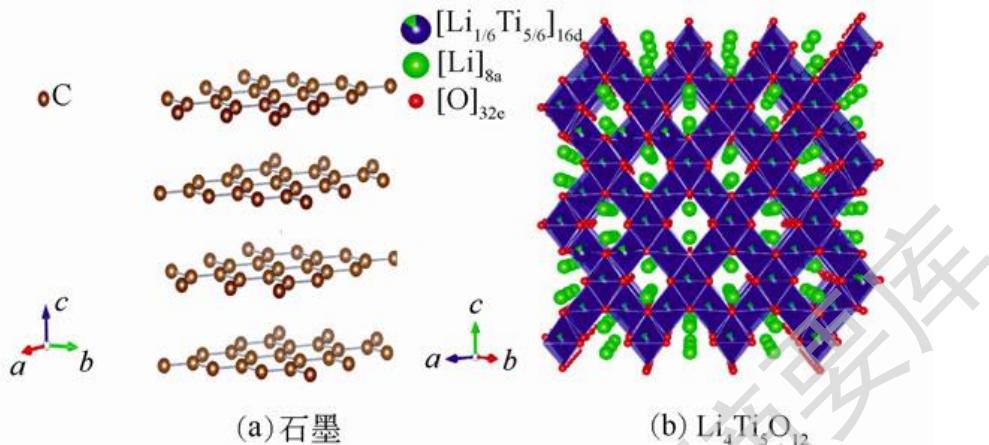


图 1-2 锂离子电池负极材料结构示意图: (a) 石墨, (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Fig. 1-2 Structure scheme of negative electrode materials: (a) graphite, (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

石墨类负极材料具有两种晶体构成, 六方石墨和菱形石墨。石墨中的碳原子是 sp^2 杂化, 层间原子通过范德华力结合, 层内原子通过共价键结合, 嵌入的 Li 插在石墨层间形成不同的“阶”结构。中间相碳微球 MCMB (mesophase carbon microbeads) 是一种电化学性能优越的人造石墨材料。1973 年, Yamada 等人^[18]从中间相沥青中制备出微米级球形碳材料, 命名为中间相碳微球, 之后引起了研究者的深入研究^[19]。MCMB 呈球形片状结构且表面光滑, 颗粒外表面均为石墨结构的边缘面, 容易形成稳定的 SEI 膜, 有利于锂离子从各个方向嵌入脱出, 解决了石墨类材料由于各向异性过高引起的石墨片层容胀、塌陷和不能快速大电流充放电的问题^[3]; 同时球状结构有利于实现紧密堆积, 有利于高密度电极的制备。

具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是另一个已经市场化的负极材料, Li 嵌入脱出前后材料的体积变化不到 1%, 是少见的零应变材料^[20], 有利于电池以及电池材料结构的稳定, 能够实现长循环寿命。但 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 嵌锂电位在 1.55V 附近, 工作电压平台较高。另外在应用中嵌锂态 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与电解液发生化学反应导致气胀^[21], 特别是在较高温度下。这些缺点制约了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的发展。

其它负极材料如硬碳、软碳、硅负极、合金类负极材料等, 各有不同的优缺点, 在应用时可以根据实际需求选择不同的负极材料。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.