

# LiODFB 基电解液的电化学性能及其与钛酸锂的相容性研究

周宏明<sup>1,2</sup>, 刘芙蓉<sup>1</sup>, 李荐<sup>1,2</sup>, 方珍奇<sup>1</sup>, 李艳芬<sup>1</sup>, 朱玉华<sup>1</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 湖南省正源新能源储能材料与器件研究所, 长沙 410083)

**摘要:** 采用电化学工作站测试了 1 mol/L LiODFB (LiPF<sub>6</sub>) EC+DMC+EMC(1:1:1 质量比)电解液的热稳定性及其对铝箔集流体的腐蚀性, 测试了 LTO/Li 电池的 CV 曲线及 EIS 图谱, 并采用电池性能测试系统测试电池的倍率性能和循环性能, 探索 LiODFB 电解液与 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电极的相容性。结果表明: 在室温和 60℃条件下, LiODFB 电解液及其对铝箔的稳定性均优于 LiPF<sub>6</sub> 电解液, 以 LiODFB 和 LiPF<sub>6</sub> 为电解液的 LTO/Li 电池的 CV 曲线都具有单一的氧化还原峰, 且其首次充放电曲线均具有稳定的充放电平台, 室温时以 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 为电极的 LiODFB 电池和 LiPF<sub>6</sub> 电池在 0.5C 和 1C 倍率的电池性能相差不大; 室温和 60℃时 LiODFB 电池的循环性能均优于 LiPF<sub>6</sub> 电池, 60℃时尤为显著。

**关键词:** 草酸二氟硼酸锂; 钛酸锂; 电化学性能; 锂离子电池

**中图分类号:** TM911 **文献标识码:** A

## Research on the LiODFB Electrolyte's Electrochemical Performance and Its Compatibility with LTO Electrode

ZHOU Hong-Ming<sup>1,2</sup>, LIU Fu-Rong<sup>1</sup>, LI Jian<sup>1,2</sup>, FANG Zhen-Qi<sup>1</sup>, LI Yan-Fen<sup>1</sup>, ZHU Yu-Hua<sup>1</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2.Hunan Zhengyuan Institute for Energy Storage Materials and Devices, Changsha 410083, China)

**Abstract:** 1 mol/L LiODFB (LiPF<sub>6</sub>) EC+DMC+EMC (1:1:1 (wt%)) electrolyte's thermal stability and corrosivity to the aluminum foil were tested by the electrochemical workstation. Cyclic voltammogram, electrochemical impedance spectroscopy rate and cycle performances of LTO/Li battery were measured. The compatibility between LiFePO<sub>4</sub>/LTO electrode and electrolyte was studied. Results show that at room temperature and 60℃, the stability of LiODFB electrolyte and its corrosivity to the aluminum foil are superior to that of LiPF<sub>6</sub> electrolyte. LTO/Li cells with either LiODFB or LiPF<sub>6</sub> for electrolyte have simple REDOX peak, and their first charge-discharge curves have stable charge-discharge platform. The difference battery performance between LiODFB and LiPF<sub>6</sub> with LiFePO<sub>4</sub>/LTO as electrode at 0.5C and 1C rates is not significant at room temperature. LiODFB battery exhibits better cycle performance than LiPF<sub>6</sub> battery at room temperature and especially at 60℃.

**Key words:** lithium difluoro(oxalato)borate; lithium titanate; electrochemical performance; lithium battery

自 2003 年美国陆军实验室的 Zhang<sup>[1]</sup>首次合成了草酸二氟硼酸锂(LiODFB)以来, 它的优异性能逐渐被研究开发。LiODFB 以其足以与六氟磷酸锂

(LiPF<sub>6</sub>)媲美的电导率和倍率性能、优异的高低温性能和热稳定性、及其独特的与铝集流体和铁锰基电极优异的匹配性<sup>[2-8]</sup>, 已被认为是最有希望替代

收稿日期: 2012-05-15; 收到修改稿日期: 2012-07-03

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAE12B01); 湖南省科技计划项目(2010FJ4061); 长沙市科技计划项目(K1201039-11) National Science and Technology Support Projects of China(2007BAE12B01); Science and Technology Projects of Hunan Province(2010FJ4061); Science and Technology Projects of Changsha (K1201039-11)

作者简介: 周宏明(1974-), 男, 博士, 副教授. E-mail: ipezhm@163.com

LiPF<sub>6</sub>的电解质盐。

尖晶石结构的钛酸锂(LTO)是锂电池负极材料的研究热点<sup>[9-13]</sup>。LTO 具有 175 mAh/g 的理论容量,脱嵌锂对材料几乎没影响,是零应变材料,具有循环性能优良、放电电压平稳、嵌锂电位高(1.55 V vs Li/Li<sup>+</sup>)、库仑效率高(接近 100%)、锂离子扩散系数大、资源丰富、清洁环保等优良特性,具备锂离子电池必需的充电次数多、充电过程快、安全的特性,在动力汽车(HEV)和电动汽车(EV)的动力电源领域具有较好的应用前景<sup>[14-15]</sup>。国内外研究大量集中在 LiODFB 与磷酸铁锂、石墨、锰酸锂等电极材料的相容性<sup>[16-19]</sup>,但是尚未见 LiODFB 与 LTO 的相容性报道。作为一种具有广泛应用和市场前景的电解质盐, LiODFB 与 LTO 的相容性的研究是急需解决的问题,为以后二者的应用奠定基础。

本研究选用 LiFePO<sub>4</sub> 为正极, LTO 为负极, LiODFB 和 LiPF<sub>6</sub> 为电解质盐, EC+DMC+EMC (1:1:1 质量比)为有机溶剂,通过电化学工作站分析了电解液的稳定性,测试 LiFePO<sub>4</sub>/Li、LTO/Li 电池在不同温度的 CV、EIS 等电化学性能,以及 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池的倍率及循环性能,并分析了循环后的电池极片的扫描图片,探索了 LTO 与 LiODFB 电解液的相容性。

## 1 实验

### 1.1 电解液配置

以 LiPF<sub>6</sub>(电池级,日本森田化工有限公司)和自制的 LiODFB(纯度>99.9%)为电解质盐,以 EC(碳酸乙烯酯)、DMC(碳酸二甲酯)和 EMC(碳酸甲乙酯)(均为电池级,张家港国泰华荣新材料有限公司),在手套箱(水、氧含量低于 10 mg/L)中分别配置 1 mol/L LiODFB/(EC+DMC+EMC)(1:1:1 质量比)和 LiPF<sub>6</sub>/(EC+DMC+EMC)(1:1:1 质量比)的电解液。

### 1.2 电池制作

将 LTO(电池级,深圳贝特瑞新材料有限公司)与粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF,分析纯,易利达电源材料有限公司)、导电剂炭黑(SP,电池级,新乡市易利达电源有限公司)按比例混溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯,广州市康阳化工有限公司)中,获得的黑色粘稠膏体均匀地涂布在 200 μm 厚的铝箔上,干燥,制得极片。采用锂片作为负极, LTO 极片为对电极,制作扣式电池。

将 LiFePO<sub>4</sub>(电池级,天津斯特兰有限公司)、炭黑、羧甲基纤维素钠(CMC,电池级,南京良友化工

有限公司)和丁苯橡胶(SBR,电池级,深圳市环宇化工有限公司)按比例先后加入,搅拌均匀后涂布,再行压片切片;负极料为 LTO、SP、CMC、SBR,制片方法同上;制备的极片与 Celgard 隔膜(美国 Celgard 公司)一起卷成柱式电池,真空干燥箱中脱气,手套箱中注液,最后取出封口,得到电池。

### 1.3 电化学性能测试

采用三电极体系,用 CHI660 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测试电解液的稳定性,对电极和参比电极用锂片(文中的电位值均相对于 Li/Li<sup>+</sup> 电极电位),工作电极用铂电极。测试条件均为: 2.5~6.5 V, 扫速 1 mV/s。

采用三电极体系在电化学工作站测试电解液对铝箔的腐蚀性,对电极和参比电极用锂片,工作电极用铝箔。测试条件均为 2.5~6.5 V, 扫速 1 mV/s。

采用电化学工作站测试电池的交流阻抗谱(1 mHz-100kHz)和循环伏安曲线(1 mV/s),采用拜特 BTS0105C8 电池测试系统(宁波拜特测控技术有限公司)测试柱式电池的首次充放曲线性能、倍率性能以及循环性能。电池充电的终止电压为 2.8 V, 放电的终止电压为 1.5 V。

### 1.4 极片扫描

在手套箱中将在 60 °C 下循环 100 次的 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池拆开,将正极片泡入 DMC 中清洗干净极片表面残留的电解液,极片取出,真空干燥。取干燥好的极片做 SEM(SIRION 200 场发射扫描电子显微镜)观察,比较循环前后极片的形貌,推断循环过程的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解液的高温和室温稳定性

以 LiODFB、LiPF<sub>6</sub> 为电解质盐、以 EC+DMC+EMC (1:1:1 质量比)为溶剂配置成的 1 mol/L 的电解液在不同温度的氧化分解电位曲线如图 1 所示。

从图 1(a)可知,室温条件下 LiODFB 和 LiPF<sub>6</sub> 电解液分别在 4.2 和 5.57 V 出现氧化电流,并分别在 5.4 和 5.87 V 达到电流峰值, LiPF<sub>6</sub> 电解液从 5.8 V 开始进入完全钝化状态。从数据可知, LiODFB 电解液具有较 LiPF<sub>6</sub> 电解液更宽的电化学窗口,适合用作高电压电解液。

从图 1(b)可知, 60 °C 条件下, LiODFB 和 LiPF<sub>6</sub> 电解液在 4.2 和 3.98 V 第一次出现氧化电流,且 LiPF<sub>6</sub> 电解液在 4.98 V 达到电流峰值,此时对应电解液中 EMC 的分解成 DEC 和 DMC 的反应<sup>[20]</sup>,

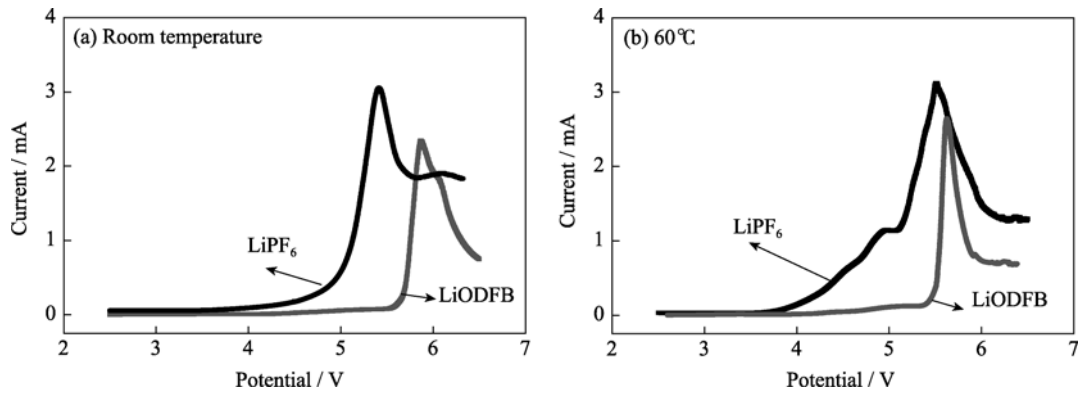


图1 电解液的电流-电位曲线  
Fig. 1 *I-E* curves of electrolytes

LiPF<sub>6</sub>会分解生成 HF 和 LiF 等<sup>[21]</sup>。LiODFB 和 LiPF<sub>6</sub> 电解液的第二次氧化电流增大出现在 5.38 和 5.11 V, 并很快在 5.62 和 5.5 V 分别达到电流峰值。可以很明显的看出, 两次氧化电流出现均有 LiODFB 电解液分解电位大于 LiPF<sub>6</sub> 电解液, 且 LiODFB 不会发生分解, 因此, LiODFB 电解液较 LiPF<sub>6</sub> 电解液具有更好的高温稳定性。

另外, 从图 1 可看出, 60°C 时电解液开始出现氧化分解峰的电位低于室温条件的电位, 且出现了两次阳极电流随着电位正移而增大的情况, 因此室温时的电解液的稳定性优于 60°C。

## 2.2 电解液对铝箔的腐蚀性

以 LiODFB、LiPF<sub>6</sub> 为电解质盐, EC+DMC+EMC (1:1:1 质量比) 为溶剂配置成的 1 mol/L 电解液在不同温度下对集流体铝箔的电流-电位曲线如图 2 所示。

从图 2(a)可知, 室温下 LiODFB 电解液和 LiPF<sub>6</sub> 电解液出现氧化电流分别为 5.58 和 4.55 V, 且达到电流峰值时分别为 5.88 和 5.59 V, 可以很明显的看出, LiODFB 电解液较 LiPF<sub>6</sub> 电解液对铝箔具有更宽的电化学窗口, 因此, LiODFB 电解液与铝箔、锂片

的三电极体系较 LiPF<sub>6</sub> 电解液更加稳定。

由图 2(b)可知, 60°C 条件下 LiODFB 电解液对铝箔的电流-电位曲线在 4.58~5.04 V 之间出现了缓慢增加的斜坡, 对应高温下不稳定的 EMC 分解生成 DEC 和 DMC; 随后从 5.31 V 开始阳极电流再次随着电位的正移而迅速增大, 在 5.63 V 出现峰值电流(2.01 mA), 对应的是电解液与铝箔之间的反应, 电解液会在铝箔表面生成表面膜, 保护铝箔。LiPF<sub>6</sub> 电解液与铝箔的电流-电位曲线出现了三个明显的电流峰, 第一个电流峰值出现在 4.63 V, 对应 EMC 的分解反应以及 LiPF<sub>6</sub> 分解生成 HF 和 LiF 的反应; 第二个电流峰值在 5.01 V, 电解液中的有机溶剂等会结合游离 Li<sup>+</sup> 和 LiF 等在铝箔表面形成钝化膜。第三个电流峰值在 5.45 V, 此时 LiPF<sub>6</sub> 分解产生的 HF 对铝箔表面的钝化膜产生腐蚀。60°C 下电解液均会在铝箔表面形成钝化膜, 但 LiPF<sub>6</sub> 电解液会产生破坏钝化膜的 HF 等物质, 因此, 高温下 LiODFB 电解液对铝箔较 LiPF<sub>6</sub> 电解液更稳定。

另外, 对比图 2(a)和(b)可知, 60°C 下电解液在低于室温下的电位出现氧化电流, 同时 60°C 条件下

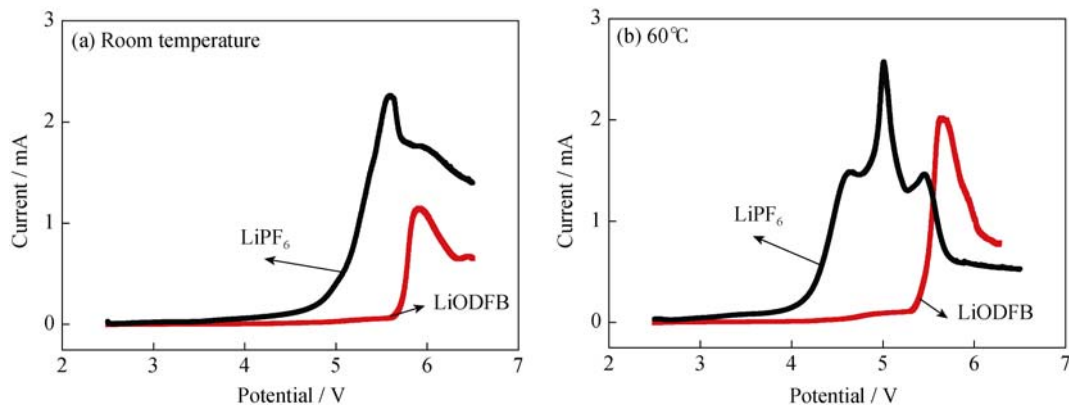


图2 电解液对集流体铝箔的电流-电位曲线  
Fig. 2 *I-E* curves of aluminum foil in electrolytes

三电极体系的反应更加复杂,因此,室温下电解液对铝箔的稳定性更好。

### 2.3 LTO/Li 电池的循环伏安曲线

图 3 是 LTO/Li 电池在室温和高温 60°C 下的循环伏安曲线。从图 3(a)可知,室温下以 LiODFB 为电解液的 LTO/Li 电池的循环伏安曲线上有一对氧化还原峰,其中氧化峰对应电池 LTO 材料的放电过程  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 3\text{Li}^{+ [22]}$ ; 还原峰对应 LTO 的充电过程,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 3\text{Li}^{+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}^{[22]}$ 。图 3(a) 中曲线的氧化还原峰分别在 1.26 和 1.97 V 左右,氧化还原电位差为 0.71 V。以  $\text{LiPF}_6$  为电解液的 LTO/Li 电池的循环伏安曲线与 LiODFB 电池的基本类似,但峰值电压和半峰宽不同,氧化还原峰分别在 1.28 和 1.84 V 处。因此, LiODFB 电解液和  $\text{LiPF}_6$  电解液在室温均与 LTO 电极材料具有良好的相容性,其组成的电池均具有脱嵌锂的平台。

从图 3(b)可知,60°C 下以 LiODFB 为电解液的 LTO/Li 电池的循环伏安曲线上有一对氧化还原峰分别在 1.25 和 1.90 V 左右,氧化还原电位差为

0.75V,氧化峰对应电池 LTO 材料的放电过程,还原峰对应 LTO 的充电过程。以  $\text{LiPF}_6$  为电解液的 LTO/Li 电池的循环伏安曲线与 LiODFB 电池的基本类似,但峰值电压和半峰宽不同,氧化还原峰分别在 1.23 和 1.79 V,氧化还原峰的电位差为 0.56 V。因此,60°C 下 LiODFB 电解液和  $\text{LiPF}_6$  电解液均与 LTO 电极材料具有良好的相容性,其组成的电池均具有脱嵌锂的平台。

### 2.4 $\text{LiFePO}_4/\text{LTO}$ 电池首次充放电曲线

图 4 是  $\text{LiFePO}_4/\text{LTO}$  电池在不同温度下的首次充放电曲线,其中电解液为 1 mol/L LiODFB( $\text{LiPF}_6$ ) EC+DMC+EMC(1:1:1 质量比)。从图 4 可以看出使用不同电解液的  $\text{LiFePO}_4/\text{LTO}$  电池均具有稳定的充放电平台,进一步证实了 LiODFB 电解液与 LTO 电极材料有很好的相容性。

从图 4(a)可知,室温条件下, LiODFB 电池的首次充放电容量分别为 194、165 mAh,充放效率为 85.1%,而  $\text{LiPF}_6$  基电池分别为 195、168 mAh,充放效率为 86.2%。可见,常温下 LiODFB 电池和  $\text{LiPF}_6$  电池的首次充放电容量相差不大。

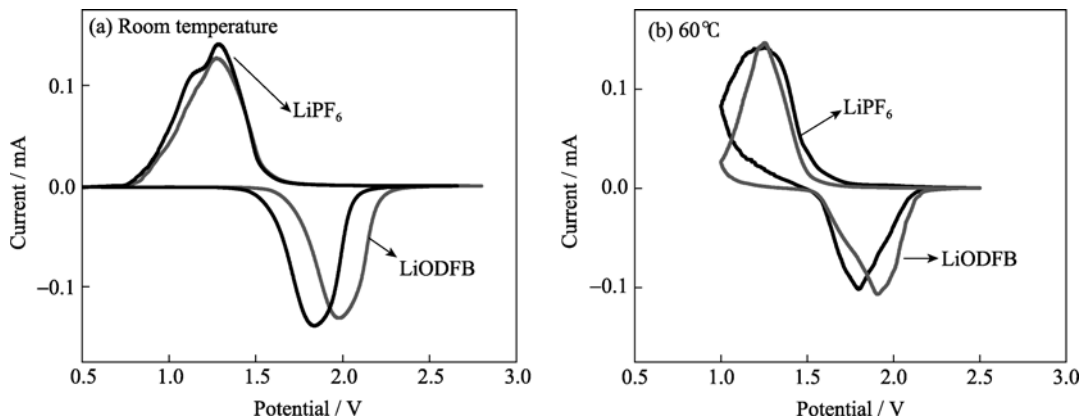


图 3 LiODFB 作为 LTO/Li 电池电解液在不同温度下的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of LTO/Li cells with LiODFB electrolyte at different temperatures

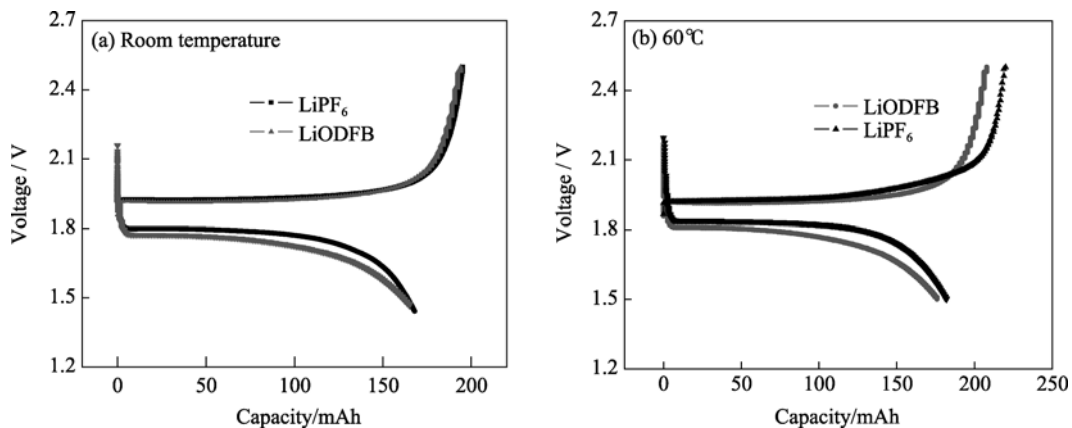


图 4 LiODFB 作为  $\text{LiFePO}_4/\text{LTO}$  电池电解液在不同温度下的首次充放电曲线

Fig. 4 Initial charge-discharge curves of  $\text{LiFePO}_4/\text{LTO}$  cells with LiODFB electrolyte at different temperatures

从图 4(b)可知, 60℃条件下, LiODFB 电池的首次充放容量分别为 208、176 mAh, 首次充放效率为 84.6%, 而 LiPF<sub>6</sub> 基电池分别为 220、182 mAh, 充放效率为 82.3%。60℃时, LiPF<sub>6</sub> 处于不稳定状态, 分解生成 HF 和 LiF 等, 固体 LiF 在电解液中可能会随着其中离子的移动而吸附到隔膜上, 堵塞隔膜的孔隙, 阻碍 Li<sup>+</sup> 的传输, HF 对电池也会产生危害, 直接导致电池容量的降低。而 LiODFB 电解液虽然在高温具有略低于 LiPF<sub>6</sub> 电解液的电导率, 但其电解质盐和电解液在高温下很稳定, 且对于 LTO 电极来说在低电压时不会出现电解液的分解以及在电极材料表面的形膜过程, 不会消耗电解液的 Li<sup>+</sup>, 降低电池的容量。因此 LiODFB 电池在高温下具有略高于 LiPF<sub>6</sub> 电池的首次充放容量。

## 2.5 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池倍率性能

图 5 是使用不同电解液的 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池在不同倍率下的循环曲线。从图 5 可知, LiODFB 电池在 0.5C 的首次放电容量 164 mAh 低于 LiPF<sub>6</sub> 电池的 178 mAh, 主要是因为室温时 LiPF<sub>6</sub> 电解液的电导率大于 LiODFB 电解液。循环 10 次后, LiODFB 电池的放电容量 164 mAh 和 LiPF<sub>6</sub> 电池的 162 mAh 基本一致。在 1C 的倍率下, 电池的容量呈缓慢衰减的趋势, LiODFB 电池从 159 mAh 降至 154 mAh, 而 LiPF<sub>6</sub> 电池则从 161 mAh 降至 156 mAh。因此, LiODFB 电池和 LiPF<sub>6</sub> 电池在室温 0.5C 和 1C 倍率下的电池性能相差不大。

## 2.6 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池循环性能

图 6 是 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池在不同温度下的循环性能曲线, 其电解液为 1 mol/L LiODFB (LiPF<sub>6</sub>) EC:DMC:EMC(1:1:1 质量比)。

从图 6(a)可知, 室温条件下 LiODFB 电池容量循环曲线成一条直线, 容量保持率为 98.9%, 基本

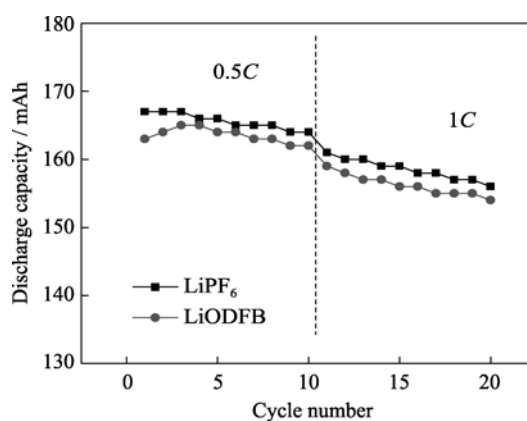


图 5 LiODFB 作为 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池电解液在不同倍率的循环性能曲线

Fig. 5 Cycle performance of LiFePO<sub>4</sub>/LTO cells with LiODFB electrolyte at different rates

无衰减, 室温下 LiODFB 电解液稳定, 不会分解或与电极材料反应; 而 LiPF<sub>6</sub> 电池循环 100 次后的保持率为 95.3%, 室温条件下, LiODFB 电解液比较稳定, 具有略高于 LiPF<sub>6</sub> 电池的容量保持率。

从图 6(b)可知, 在高温 60℃条件下, LiODFB 电池在前 20 次循环的放电容量低于 LiPF<sub>6</sub> 电池, 主要是因为 25~70℃, LiPF<sub>6</sub> 电解液的电导率大于 LiODFB 电解液, 电导率的大小直接影响了电池离子传输的快慢, 决定了电极材料存储锂离子的多少。然而随着循环的进行, LiODFB 电池在高温下的充放电曲线很稳定, 100 次循环后, 电池的容量由首次的 176 mAh 降至 159 mAh, 容量保持率为 90.3%, 而 LiPF<sub>6</sub> 电池 100 次循环后容量由 182 mAh 降至 136 mAh, 容量保持率仅为 74.7%。LiPF<sub>6</sub> 电池的容量衰减剧烈, 而 LiODFB 基电池的容量保持率相对较高, 这主要是因为高温下 LiODFB 电解液很稳定, 同时电极材料 LiFePO<sub>4</sub> 在电解液中没有明显的溶解

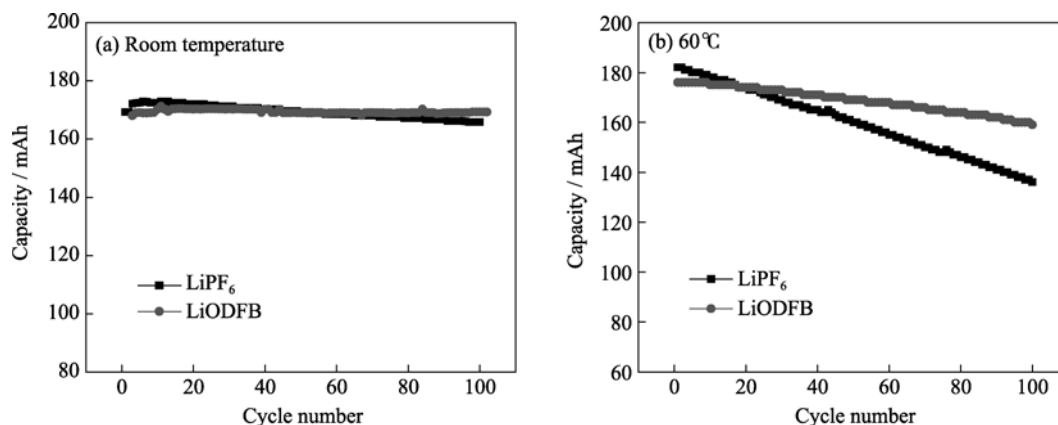


图 6 LiODFB 作为 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池电解液在不同温度的循环性能曲线

Fig. 6 Cycle performance of LiFePO<sub>4</sub>/LTO batteries with LiODFB electrolyte at different temperatures

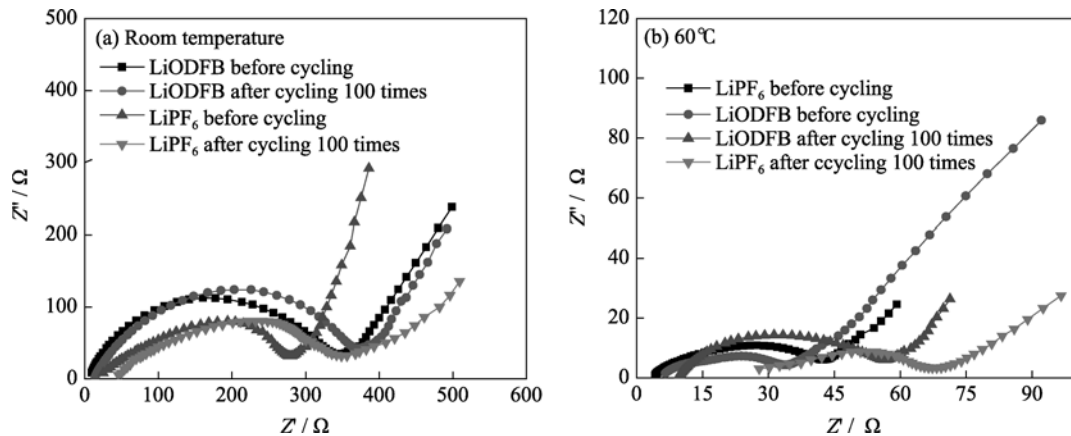


图 7 LiODFB 作为 LTO/Li 电池电解液在不同温度循环前后的交流阻抗图谱

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of LTO/Li cell with LiODFB electrolyte before and after cycling

现象, 而  $\text{LiPF}_6$  在  $60^\circ\text{C}$  会发生分解, 生成  $\text{HF}$  和  $\text{LiF}$  等, 腐蚀电极, 堵塞隔膜, 对电池性能造成影响。因此, 高温  $60^\circ\text{C}$  下 LiODFB 电池的循环性能明显优于  $\text{LiPF}_6$  电池。

## 2.7 循环前后电池在不同电解液中的电化学阻抗谱

电化学阻抗谱能够反应使用 LiODFB 或  $\text{LiPF}_6$  电解液的 LTO/Li 电池的电极过程动力学信息和电极界面结构信息, 分析电解液与电极相容性。图 7 是 LTO/Li 电池在不同温度循环前后的交流阻抗图谱。从图 7 可以看出, 在测试的频率范围内只出现了一个半圆, 表明在 LTO 电极没有生成钝化膜。电池的交流阻抗谱都由半圆和一条近似的直线组成, 由此得出电解液体系等效电路图如图 8 所示。锂离子在溶液中的阻力可以用  $R_L$  来表示。电解液体系在交变场作用下的极化为介电化, 用  $C_b$  表示。电解液与电极界面的电荷传输反应电阻用  $R_{ct}$  表示。对比室温和高温  $60^\circ\text{C}$  下的 EIS 数据, 发现室温下各电池的阻抗均明显大于  $60^\circ\text{C}$  下的阻抗, 这主要是因为电解液的电导率随温度的升高而增大, 导致电解液的传质过程加快, 同时  $\text{Li}^+$  在负极 LTO 中的扩散速度加快,  $\text{Li}^+$  在材料的脱嵌更加容易。

由图 7 曲线进行拟合处理得到 LiODFB 和  $\text{LiPF}_6$  在 LTO/Li 电池中的电化学阻抗数据如表 1 所示。

从表 1 中可知, 室温条件下电池的溶液电阻  $R_L$  随着循环次数的增加而增大, LiODFB 电池从循环前的  $10.8\ \Omega$  增加至循环 100 次的  $15.3\ \Omega$ ,  $\text{LiPF}_6$  电池从  $24.9$  增至  $45.2\ \Omega$ 。室温下 LiODFB 电池比较稳定, 而  $\text{LiPF}_6$  电池中电极材料的溶解等会影响电池的阻抗。同时电池的界面电荷传输反应阻抗  $R_{ct}$  随着循环的进行, 也持增长的趋势, 循环 100 次, LiODFB 电

池从  $341.9$  增加至  $367.9\ \Omega$ , 而  $\text{LiPF}_6$  电池则从  $278.7$  增大至  $348.7\ \Omega$ 。LiODFB 电池的  $R_L$  明显低于  $\text{LiPF}_6$  电池, 但其  $R_{ct}$  略高于  $\text{LiPF}_6$  电池。因此, 室温条件下 LiODFB 电池的阻抗性能和  $\text{LiPF}_6$  电池相差不多。

与室温条件下类似,  $60^\circ\text{C}$  时电池的  $R_L$  和  $R_{ct}$  随着循环的增加而增大。循环 100 次后, LiODFB 电池分别从循环前的  $6.58$ 、 $34.2\ \Omega$  增大至  $9.8$ 、 $57.2\ \Omega$ , 而  $\text{LiPF}_6$  电池则从  $4.6$ 、 $43.06\ \Omega$  增加至  $27.9$ 、 $64.5\ \Omega$ 。循环前 LiODFB 电池的  $R_L$  略高于  $\text{LiPF}_6$  电池, 循环 100 次后, LiODFB 电池的  $R_L$  变化很小, 低于此时  $\text{LiPF}_6$  电池。这主要是因为高温下  $\text{LiPF}_6$  电解液较 LiODFB 电解液具有更高的电导率, 溶液电阻小。在  $60^\circ\text{C}$  循环 100 次,  $\text{LiPF}_6$  电池内部的电解液会分解产生危害电池的物质, 同时电极材料会发生溶解, 隔膜被堵塞, 自由锂离子减少等, 均会导致  $\text{LiPF}_6$  电池的  $R_L$  增大。而 LiODFB 电池在高温下

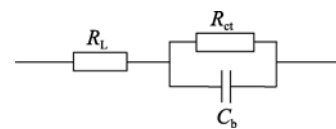


图 8 电解液体系的等效电路图

Fig. 8 Equivalent circuit of AC impedance for electrolyte

表 1 LiODFB 与  $\text{LiPF}_6$  在 LTO/Li 电池中的电化学阻抗值  
Table 1 Electrochemical impedance of LiODFB or  $\text{LiPF}_6$  at different temperatures

Situation	$R_{L(\text{LiODFB})}$ / $\Omega$	$R_{L(\text{LiPF}_6)}$ / $\Omega$	$R_{ct(\text{LiODFB})}$ / $\Omega$	$R_{ct(\text{LiPF}_6)}$ / $\Omega$
$25^\circ\text{C}$ before cycling	10.80	24.9	341.9	278.70
$25^\circ\text{C}$ after cycling	15.30	45.2	367.9	348.70
$60^\circ\text{C}$ before cycling	6.58	4.6	34.2	43.06
$60^\circ\text{C}$ after cycling	9.80	27.9	57.2	64.50



图9 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池循环前后 LiFePO<sub>4</sub> 极片的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of LiFePO<sub>4</sub> electrode from LiFePO<sub>4</sub>/LTO cells before and after cycling

(a) Before cycling; (b) LiODFB cell after 100 cycles at 60°C; (c) LiPF<sub>6</sub> cell after 100 cycles at 60°C

稳定, 只有少量电解液中杂质的分解、电极材料表面膜的形成等消耗少量的自由锂离子, 因此  $R_L$  增加幅度很小, 这说明电池内部体系比较稳定, 电池的循环性能好, 寿命长。因此, LiODFB 电池在高温下具有较 LiPF<sub>6</sub> 电池更优异的阻抗性能及更好的循环性能。

### 2.8 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池高温循环前后的正极极片扫描分析

图 9 是 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池高温循环前后正极 LiFePO<sub>4</sub> 极片的 SEM 照片。从图 9(c)可知, 60°C 条件下, LiPF<sub>6</sub> 基电池循环 100 次后极片出现了少量的颗粒裂开或者断裂等被破坏的现象。LiFePO<sub>4</sub> 在 LiPF<sub>6</sub> 基电解液中具有一定的溶解性<sup>[5]</sup>, 温度升高, 促进了溶解的进行。同时 LiPF<sub>6</sub> 在高温下易分解生成 LiF 和 HF, HF 对 LiFePO<sub>4</sub> 也具有一定的腐蚀性, 造成了裂纹的产生。而 LiODFB 基电解液对 LiFePO<sub>4</sub> 的促溶解能力很低, 同时 LiODFB 高温下不会分解产生对电极材料具有腐蚀性的 HF, 对电极材料基本无影响, 因此 60°C 循环 100 次前后的极片表面形貌基本无变化(如图 9(b))。

## 3 结论

1) LiODFB 电解液在室温和 60°C 的稳定性均优于 LiPF<sub>6</sub> 电池, 同温度下电解液对铝箔的稳定性亦是 LiODFB 电解液优于 LiPF<sub>6</sub> 电解液。

2) 在室温和 60°C 条件下, 以 LiODFB 和 LiPF<sub>6</sub> 为电解液的 LTO/Li 电池的 CV 曲线都具有单一的氧化还原峰, 且其首次充放曲线均具有稳定的充放电平台, 电解液与 LTO 电极具有良好的相容性。

3) 室温下 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 电池在 0.5C 和 1C 的电池倍率性能相差不大。室温条件下, 以 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 为电极的 LiODFB 电池和 LiPF<sub>6</sub> 电池循环 100 次的

放电容量衰减很小, 而 60°C 条件下, LiODFB 电池容量保持率为 90.3%, 明显大于 LiPF<sub>6</sub> 电池的 74.7%, 可见, LiODFB 电池具有明显优于 LiPF<sub>6</sub> 电池的高温循环性能。室温下 LiODFB 电池和 LiPF<sub>6</sub> 电池的阻抗相差不大, 而 60°C 时, LiODFB 电池的阻抗增加幅度明显低于 LiPF<sub>6</sub> 电池, LiODFB 电池体系在高温下更稳定。

4) 60°C 条件下, 以 LiFePO<sub>4</sub>/LTO 为电极的 LiODFB 电池循环 100 次后的 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒变化微小, 电池循环性能良好。而 LiPF<sub>6</sub> 电池的 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒少量出现了裂纹, 影响了其循环性能。

### 参考文献:

- [1] Zhang S S. An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery. *Electrochemistry Communications*, 2006, **8(9)**: 1423–1428.
- [2] GAO Hong-quan, ZHANG Zhi-an, LAI Yan-qing. Structure characterization and electrochemical properties of new lithium salt LiODFB for electrolyte of lithium ion batteries. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 2008, **15(23)**: 830–834.
- [3] 邓凌峰, 陈洪. 锂离子电池电解质 LiBC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub> 的合成与电化学性能. *电源技术*, 2010, **34(3)**: 237–240.
- [4] Zhang S S. Electrochemical study of the formation of a solid electrolyte interface on graphite in a LiBC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-based electrolyte. *Journal of Power Sources*, 2007, **163(7)**: 713–718.
- [5] 付茂华. 磷酸铁锂电池用高低温电解液的研究. 长沙: 中南大学硕士论文, 2010.
- [6] FU M H, HUANG K L, LIU S Q, et al. Lithium difluoro(oxalato) borate/ethylene carbonate + propylene carbonate + ethyl (methyl) carbonate electrolyte for LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode. *Journal of Power Sources*, 2010, **195(11)**: 862–866.
- [7] Zhang S S, Xu K, Jow T R. Understanding formation of solid electrolyte interface film on LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, **149(12)**: 1521–1526.

- [8] Liu J, Chen Z H, Sara B, *et al.* Lithium difluoro(oxalato)borate as a functional additive for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9(3)**: 475–479.
- [9] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. Zero-strain insertion material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells. *J. Electrochem Soc.*, 1995, **142(5)**: 1431–1435.
- [10] Kanamura K, Umegak T, Naito H, *et al.* Structural and electrochemical characteristics of  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  as an anode material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, **31(14)**: 73–78.
- [11] CHENG Liang, LIU Hai-jing, ZHANG Jing-jun. Nanosized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared by molten salt method as an electrode material for hybrid electrochemical super capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, **153(8)**: A1472–A1477.
- [12] HUANG S H, WEN Z Y, ZHU X J. Preparation and electrochemical performance of Ag doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Electrochemistry Communications*, 2004, **6(11)**: 1093–1097.
- [13] Young Ho Rho, Kiyoshi Kanamura, Minori Fujisaki, *et al.* Preparation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{LiCoO}_2$  thin film electrodes from precursors obtained by Sol-Gel method. *Solid State Ionics*, 2002, **151(22)**: 151–157.
- [14] Jiang C H, Ichihara M, Honma I, *et al.* Effect of particle dispersion on high rate performance of nano-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode. *Electrochimica Acta*, 2007, **52(12)**: 6470–6475.
- [15] Nakahara K, Nakajima R, Matsushima T, *et al.* Preparation of particulate  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells. *J. Power Sources*, 2003, **117(23)**: 131–136.
- [16] 李凡群. LiODFB 基电解液及其与  $\text{LiFePO}_4$ -AC/AG-AC 超级电容电池电极材料的相容性研究. 长沙: 中南大学硕士论文, 2009.
- [17] 付茂华, 黄可龙, 刘素琴, 等(Fu Mao-Hua, *et al.*). 二氟二草酸硼酸锂对  $\text{LiFePO}_4$ /石墨电池高温性能的影响. 物理化学学报 (*Acta Phys. Chim. Sinica*), 2009, **25(10)**: 1985–1990.
- [18] LI J, XIE K X, LAI Y Q, *et al.* Lithium oxalyldifluoroborate/carbonate electrolytes for  $\text{LiFePO}_4$ /artificial graphite lithium-ion cells. *Journal of Power Source*, 2010, **195(16)**: 5344–5350.
- [19] 陈凤凤. 锂离子电池中新型电解质的合成与表征. 南京: 南京师范大学硕士论文, 2010.
- [20] 郑洪河. 锂离子电池电解质. 北京: 化学工业出版社, 2007: 26–29.
- [21] HUI Yang, GUO Rong, Philip N, *et al.* Thermal stability of  $\text{LiPF}_6$  salt and Li-ion battery electrolytes containing  $\text{LiPF}_6$ . *Journal of Power Sources*, 2006, **161(15)**: 573–579.
- [22] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N, *et al.* Factor affecting the capacity retention of lithium-ion cells. *Solid State Ionics*, 1994, **69(24)**: 201–211.