

2006-08-28

The Property Study of LiBOB-PC/DEC Electrolyte

Ying-kun NING

Bi-tao YU

Fu-shen LI

Wei-hua QIU

Recommended Citation

Ying-kun NING, Bi-tao YU, Fu-shen LI, Wei-hua QIU. The Property Study of LiBOB-PC/DEC Electrolyte[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(3): 257-261.

DOI: 10.61558/2993-074X.1732

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss3/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2006) 03-0257-005

LiBOB-PC/DEC 电解液性质研究

宁英坤, 余碧涛, 李福*, 仇卫华

(北京科技大学材料科学与工程学院 无机非金属材料系, 北京 100083)

摘要: 合成锂离子电池新型电解质锂盐 LiBOB, 并与 PC/DEC 溶剂配成电解液. 室温下研究了 LiBOB-PC/DEC 电解液电导率随锂盐浓度的变化规律及其用于 Li/ARG 电池充放电循环性能的最佳组成配比, 为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiBOB-PC/DEC (3/7). 应用交流阻抗和循环伏安法研究了该最佳电解液的电化学性质及其电极/界面状态, 结果显示, 石墨电极在这种电解液中可形成良好的 SE 膜.

关键词: 锂离子电池; 电解液; LiBOB; PC; DEC

中图分类号: TM912

文献标识码: A

对高比能量、长循环寿命和宽使用温度范围的商品锂离子电池, 电解液性质的改良是重要的一环. 目前被广泛应用的 LiPF_6 -EC 电解液由于 LiPF_6 对微量水十分敏感, 其分解产物含 HF 容易腐蚀正极材料和集流体, 况且又缺乏温度稳定性而影响了锂离子电池的发展. 双草酸硼酸锂 (LiBOB) 被认为是一种很有潜力可代替 LiPF_6 应用于锂离子电池的新型锂盐^[1-3], 以其作为锂离子电池电解质在 60 高温下仍具有很好的循环性能^[4,5]. 用熔点较低的碳酸丙烯酯 (PC) 作溶剂取代 EC 配成 LiBOB 电解液不仅能够稳定石墨负极 (此乃其他锂盐如 LiPF_6 所不具备的独特性质^[6,9]), 而且还可拓宽锂离子电池的低温应用范围.

本研究合成新型锂盐双草酸硼酸锂盐 LiBOB, 并与 PC/DEC 溶剂体系配成电解液, 研究该电解液 (LiBOB-PC/DEC) 的电化学性质, 及其用于 Li/ARG 电池充放电循环性能的最佳组成配比, 以及与石墨负极的相容性.

1 实验

根据文献 [3] 方法合成 LiBOB. 在充满氩气的密闭手套箱 ($\text{RH} < 5 \times 10^{-4}$) 中称取一定量的 LiBOB, 并分别与 PC 和 (PC + DEC) (组成为 PC/DEC = 3/2, 1/1, 2/3, 3/7) 等溶剂配成不同浓度的

电解液, 应用交流阻抗法测定常温 (20) 下该电解液的电导率. 以 ARG 作正极, Li 片为负极, 上述 LiBOB 电解液为电解质在手套箱内组装成双电极实验电池, Land 电池测试系统测定装配电池的充放电性能 (0.1C, 0.5C), 循环伏安法和交流阻抗法研究石墨电极在电解液中的稳定性及界面阻抗的变化.

2 结果与讨论

2.1 电解液电导率

图 1 比较了由 LiBOB 与 PC 或 (PC + DEC) 等不同溶剂配制的电解液电导率. 其中, LiBOB 在 PC/DEC (3/7) 溶剂的饱和浓度为 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但电导率最大的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 如图可见, 不论溶剂的组成如何, 其电导率随 LiBOB 浓度的变化均存在一个极大值, 但对不同的溶剂体系, 其极大值的位置各有不同. 影响电解液电导率的主要因素包括锂盐的阴离子半径, 溶剂的粘度和介电常数等. 虽然 LiBOB 在电解液中容易解离, 但其电导率并不高, 原因是该盐的阴离子半径大, 加之溶剂 PC 本身的粘度大 ($2.5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 而且介电常数低, 故而离子迁移的阻力也增大. 但如加入粘度小、介电常数高的 DEC 则可改善体系的粘度和介

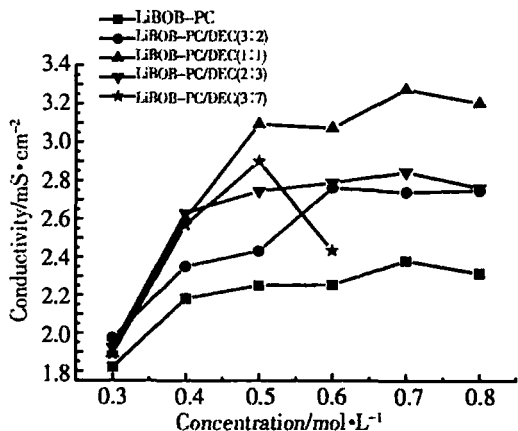


图 1 室温 (20)下不同溶剂体系电解液电导率随锂盐浓度的变化

Fig 1 The effect of the Lithium salt concentration on electrolyte conductivities in different solvent systems at room temperature (20)

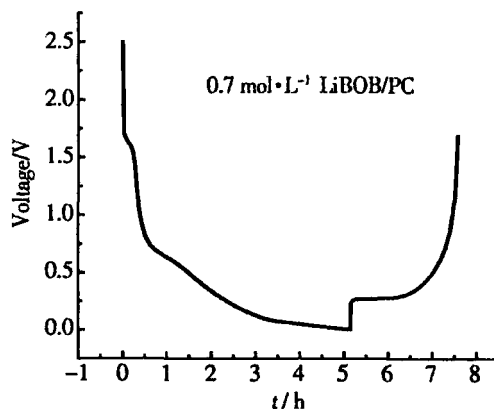


图 2 含 0.7 mol·L⁻¹ LiBOB - PC 电解液的 Li/ARG 电池首次充放电曲线

Fig 2 Initial charging - discharging curve of the Li/ARG cell with 0.7 mol·L⁻¹ LiBOB-PC electrolyte

电常数,从而在一定程度上提高了该电解液的电导率.

2.2 Li/ARG 电池充放电性质研究

图 2 示出,以 LiBOB-PC 作电解液装配的 Li/ARG 电池的充放电循环变化曲线.如图可见,其于 1.6 V 和 0.7 V 两处存在还原反应,这可能与锂盐 LiBOB 在石墨电极表面形成了有效的固体电解质膜 (SEI 膜) 有关,该膜阻止了 PC 溶剂嵌入石墨结构,从而使电池能够正常地充放电.

据图 1,从 5 种不同组成的溶剂体系选取室温下电导率最大的 LiBOB 电解液,装配 Li/ARG 电池,分别测定各电池的充放电性质.表 1 列出其首次充放电结果比较.

如表可见,使用 0.5 mol·L⁻¹ LiBOB-PC/DEC

(3:7) 电解液装配的电池,其首次充放电容量及循环效率最高,放电容量为 363.0 mAh·g⁻¹,达到理论容量的 97.58%,循环效率也能达到 79%.其不可逆容量损失 (21%) 主要耗于形成 SEI 膜.从图 1 看,虽然 0.7 mol·L⁻¹ LiBOB-PC/DEC (1:1) 的电导率明显高于 0.5 mol·L⁻¹ LiBOB-PC/DEC (3:7) 的,但前者的电池性能不佳.这也可能是由于该电解液的粘度较高,导致它在电池中出现极片及隔膜浸润性不好,从而影响了电池内阻等问题.据此并综合其他因素,当以 0.5 mol·L⁻¹ LiBOB-PC/DEC (3:7) 体系作 Li/ARG 电池电解液为最佳.图 3 表明,该电池容量性质及循环效率较之其它均为最好,经两次循环后,其容量仍稳定在 280 mAh·g⁻¹,

表 1 不同组成的电解液的 Li/ARG 电池首次充放电性质

Tab 1 Initial charge-discharge capacity of the lithium-ion battery using different electrolytes

Electrolytes	Initial discharge capacity / mAh·g ⁻¹	Initial charge capacity / mAh·g ⁻¹	Irreversible capacity / mAh·g ⁻¹	Cycle efficiency / %
0.7 mol·L ⁻¹ LiBOB-PC	169.8	106.6	63.2	62.8
0.7 mol·L ⁻¹ LiBOB-PC/DEC (3:2)	194.2	96.0	132.2	49.4
0.7 mol·L ⁻¹ LiBOB-PC/DEC (1:1)	156.3	100.0	56.3	64.0
0.7 mol·L ⁻¹ LiBOB-PC/DEC (2:3)	176.3	120.2	56.1	68.2
0.5 mol·L ⁻¹ LiBOB-PC/DEC (3:7)	363.0	286.8	76.2	79.0

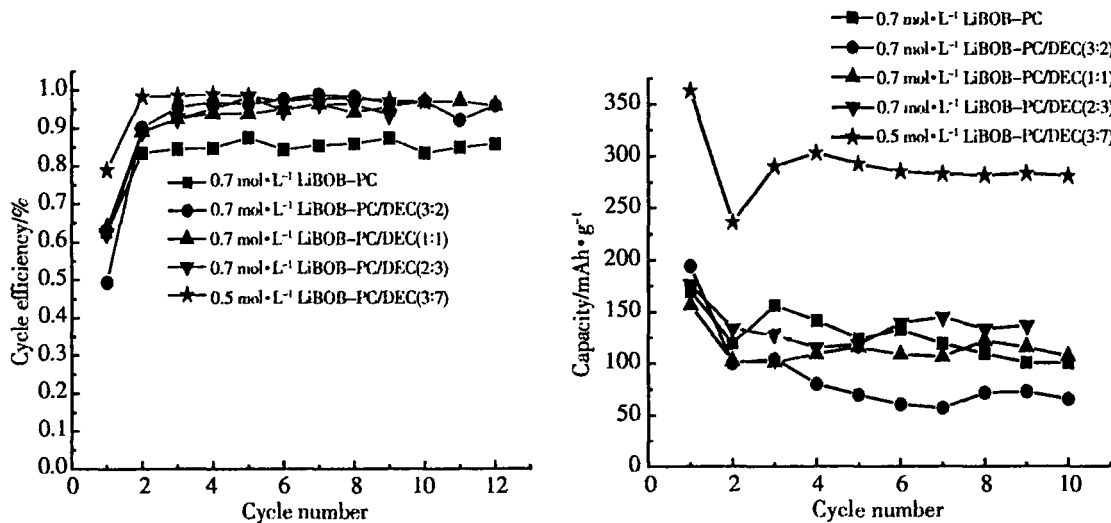


图 3 使用不同电解液的 Li/ARG 电池循环性能

Fig 3 The cycling performance of Li/ARG cell using different electrolytes

首次效率为 79% ,此后稳定在 98%.

图 4 比较了含 0.5 mol · L⁻¹ LBOB-PC/DEC (3 7) 电解液的 Li/ARG 电池在 0.5C 与 0.1C 倍率下的充放电循环性能变化. 可以看出, 0.5C 倍率循环后电池的容量下降很快, 低于 50 mAh · g⁻¹, 说明应用 0.5 mol · L⁻¹ LBOB-PC/DEC (3 7) 电池的倍率性能不好, 这同样与电解液粘度大, 电导率低有关.

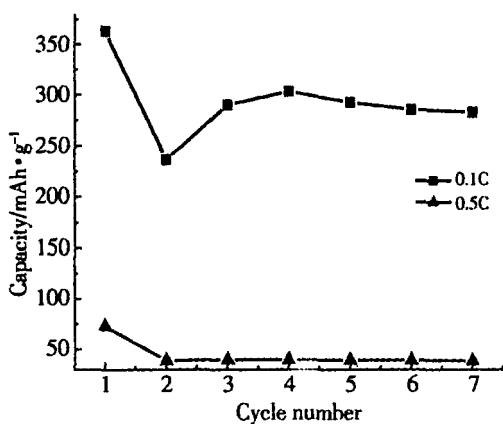


图 4 含 0.5 mol · L⁻¹ LBOB-PC/DEC (3 7) 电解液的 Li/ARG 电池于不同倍率下的循环容量性质比较

Fig 4 Comparison of capacity property of the Li/ARG cell with 0.5 mol · L⁻¹ LBOB-PC/DEC (3 7) electrolyte at different rate

2.3 0.5 mol · L⁻¹ LBOB-PC/DEC (3 7) 电解液的电化学性质研究

图 5 为含 0.5 mol · L⁻¹ LBOB-PC/DEC (3 7) 电解液的 Li/ARG 电池的交流阻抗谱. 如图可见, 未经过循环的电池其阻抗谱仅含一个半圆和一条斜线, 而充放电后的电池则由两个半圆和一条斜线组成, 高频区部分的半圆表征电极表面膜的电阻, 中频部分表征反应电阻. 该电极表面膜电阻和反应电阻均比较大, 这可能是导致电池在小倍率下充放

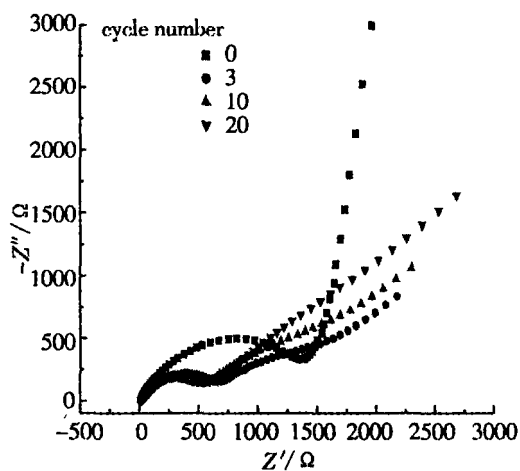


图 5 含 0.5 mol · L⁻¹ LBOB-PC/DEC (3 7) 电解液的 Li/ARG 电池循环不同次数后的交流阻抗图

Fig 5 A. C. impedance of the Li/ARG cell using 0.5 mol · L⁻¹ LBOB-PC/DEC (3 7) electrolyte with different cyclic number

电性能较好,但高倍率(0.5C)充放电性能不佳的原因.此外,随着循环次数的增加,反应膜电阻变化不明显,这可能是因为其于电极表面形成的SEI膜较为稳定,所以电荷在其间的传输阻力也就变化不大.

图6为石墨电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiBOB-PC/DEC(3/7)电解液中的循环伏安扫描曲线,由图可见,对第1周扫描,该电解液于 1.7 V 处在石墨电极上发生还原分解,形成稳定的SEI膜,阻止了溶剂的分解,减小了由于电解液持续分解而产生的不可逆容量.

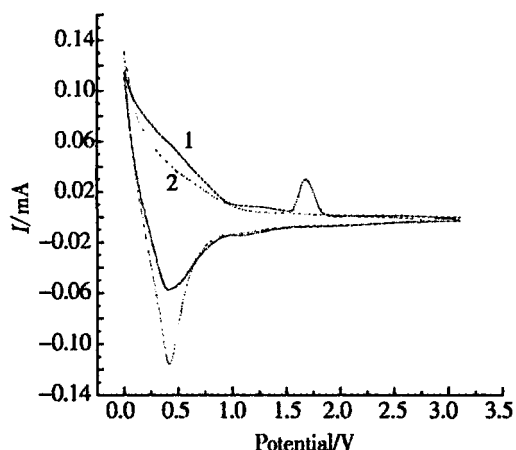


图6 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiBOB-PC/DEC(3/7)电解液中ARG电极的循环伏安曲线(0.05 mV/s)

Fig 6 CV curves of the ARG anode in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiBOB-PC/DEC(3/7) electrolyte scan rate = 0.05 mV/s

3 结 论

由本实验室合成配制的LiBOB-PC/DEC电解液组装Li/ARG石墨电池,其中以 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiBOB-PC/DEC(3/7)作电解液的电池性能最佳.其首次放电比容量为 $363.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次循环效率达79%,其后循环效率稳定在98%左右.循环伏安测试表明,该电解液在 1.7 V 处于石墨电极上发生了还原分解,形成稳定的SEI膜.而且石墨电极在这一电解液中形成的SEI膜电阻随充放电循环次数变化不大.

参考文献 (References):

- [1] Xu K, Zhang S S, Poese B A, et al Lithium bis(oxalato)borate stabilize graphite anode in propylene carbonate [J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 2002, 5(11): A259~262
- [2] Lischka U, Wietemann U, Wegner M. Lithium bisoxaloborate, the production thereof and its use as a conducting salt [P]. German Patent: DE 19829030 C1, 1999.
- [3] Xu K, Zhang S S, Jow T R, et al LiBOB as salt for lithium-ion batteries [J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 2002, 5(1): A26~A29.
- [4] Xu K, Zhang S S, Jow T R. Electrochemical impedance study of graphite/electrolyte interface formed in LiBOB/PC electrolyte [J]. *Journal of Power Source*, 2005, 143: 197~202
- [5] Yu Bitao (余碧涛), Li Fushen (李福生), Qiu Weihua (仇卫华), et al The development of lithium salts for Li-ion battery electrolytes [J]. *Battery (in Chinese)*, 2004, 34(6): 446~448
- [6] Krause L J, Lamanna W, Summerfield J, et al Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonate inides; new lithium salts for lithium-ion cells [J]. *J. Power Sources*, 1997, 68: 320.
- [7] Ohta A, Koshuna H, Okuno H, et al Relationship between carbonaceous materials and electrolyte in secondary lithium-ion batteries [J]. *J. Power Sources*, 1995, 54: 6
- [8] Zhuang Quanchao (庄全超), Wu Shan (武山), Liu Wenshan (刘文山), et al The research of organic electrolyte solutions for Li-ion batteries [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2001, 7(4): 403~412
- [9] Xu W, Angell C A. LiBOB and its derivatives, weakly coordinating anions, and the exceptional conductivity of their nonaqueous solutions [J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 2001, 4(1): E1~E4

The Property Study of LiBOB-PC/DEC Electrolyte

N NG Ying-kun, YU Bi-tao, LI Fu-shen^{*}, Q U Wei-hua

(Department of Inorganic Nonmetallic Materials, School of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The new electrolyte salt LiBOB for Li-ion battery was synthesized in laboratory, and series of electrolytes of LiBOB and PC/DEC was compounded. The conductivity of the electrolytes was compared by changing the temperature and concentration. The cycling performance of charging-discharging was also compared by the charging-discharging test, the results showed that the varying regularity of conductivities and cycling stability and capacity were not always identical, but there were a suitable electrolyte for Li/ARG cell. The A. C. impedance and CV were used to test the compatibility of the most suitable electrolyte and ARG anode. Conclusion can be drawn that the ARG anode can be protected very well by SEI film in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiBOB-PC/DEC (3-7).

Key words: Li-ion battery, Electrolyte, LiBOB, PC, DEC

www.cnki.net