

2013-08-28

Effects of Fluoroethylene Carbonate Additive on Low Temperature Performance of Li-ion Batteries

Feng-ju BIAN

Zhong-ru ZHANG

Yong YANG

Engineering Research Center of Electrochemical Technology of MOE, Xiamen, 361100; College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen, 361005; School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen, 361100; yyang@xmu.edu.cn

Recommended Citation

Feng-ju BIAN, Zhong-ru ZHANG, Yong YANG. Effects of Fluoroethylene Carbonate Additive on Low Temperature Performance of Li-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(4): 355-360.

DOI: 10.61558/2993-074X.2121

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss4/8>

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.

添加剂氟代乙烯碳酸酯对锂离子电池 低温性能影响的机制研究

卞锋菊¹, 张忠如^{1,2}, 杨 勇^{1,2,3*}

(1. 厦门大学电化学技术教育部工程研究中心, 福建 厦门 361100; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 3. 厦门大学能源研究院, 福建 厦门 361100)

摘要: 本文通过磷酸铁锂/碳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). 电解液中添加 5% FEC 后, 电池 -40 °C 低温放电容量保持率可以从 31.7% 提高至 43.7%, 还提高了电池放电电压平台. 交流阻抗测试表明, FEC 的加入能够有效降低电池的界面传荷阻抗(R_a). 参比电极测试表明, 其主要是降低了碳负极的低温极化.

关键词: 锂离子电池; 氟代乙烯碳酸酯; 磷酸铁锂; 低温性能

中图分类号: O646.1+7

文献标识码: A

近年, 随着社会对电动汽车的需求越来越迫切, 如何使锂离子电池性能达到电动汽车应用要求已成为研发的热点. LiFePO_4 正极材料有价格便宜、安全性高、循环性好及环境友好等优点, 在汽车动力电池方面的应用倍受关注. 但 LiFePO_4 材料自身的导电性差、离子扩散系数低, 其电池低温性能(尤其是 -20 °C 以下)较差, 其应用受到一定限制.

电解液组成可明显地影响电池的低温性能. 目前, 低温型电解液的改进主要包括溶剂体系和电解液添加剂. 低熔点溶剂可拓宽电解液的液相范围, 从而提高电解液的低温电导率, 改善电池低温性能, 但此方法常常会导致电池的高温性能的下降. 若使用电解液添加剂, 可以降低电极/电解液界面阻抗, 改善电池低温性能^[1].

在电池中氟代碳酸亚乙酯(FEC)作为电解液添加剂已有较多研究, 它能在电极表面成膜, 改善电极的性能^[2-6]. 以往关于 FEC 的研究多通过半电池单独考察其对正极或负极的影响, 无法判断究竟添加剂对哪一极的影响更大, 另外可能还存在相互影响因素. 本文采用磷酸铁锂/碳电池体系, 系统评价了 FEC 电解液添加剂对磷酸铁锂/碳电池低温性能的影响, 并引入 Li 参比电极, 对电池、正极和负极的作用机制进行了初步分析.

1 实验

由正极(LiFePO_4 :导电剂:PVDF = 91:4:5, by mass), 负极(石墨:导电剂:粘结剂 = 93:4:3, by mass)、基础电解液为 $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}:\text{DMC} = 1:1:1$ (by mass) (LB315) 和添加剂 FEC (纯度为 99.93%, by mass, 福建创鑫科技开发有限公司) 构成软包装方形叠片电池. 电池设计容量 800 mAh, Li 参比电极由细铜丝从电池内侧引出. 扣式电池极片与软包电池的相同. 电池组装在氩气氛围手套箱($\text{H}_2\text{O} < 10^{-6}$, $\text{O}_2 < 10^{-6}$, MIKROUNA) 中完成.

使用新威充放电系统 (Neware CT-3008W) 测试电池充放电曲线, 充放电电压 2.0 ~ 3.8 V. 电化学分析仪 (CHI604A, 上海辰华) 测试电池交流阻抗和循环伏安. 交流阻抗测试电位 3.2 V, 频率范围 $10^5 \sim 0.001 \text{ Hz}$; 循环伏安扫描范围 3 ~ 0.001 V, 扫描速率 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 电解液电导率测试由实验室自制电导池在电化学分析仪完成. 低温性能测试过程: 电池常温 0.2C 恒流恒压充至 3.8 V, 低温搁置 4 h 后, 0.2C 放电至 2.0 V.

2 结果与讨论

2.1 电导率

图 1 是有无添加剂电解液电导率-温度曲线.

由图 1 可知,在常温下,添加了 FEC 的电解液其电导率略有上升,达到 $11 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$;随温度降低,电解液电导率迅速下降,在低温条件下,两种电解液电导率几乎相同. $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 时,两种电解液电导率均下降至 $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,说明少量添加剂并不会影响电解液电导率.

2.2 SEI 膜形成

图 2 是磷酸铁锂/碳软包叠片电池的首次充电曲线.在充电初期,电解液中添加 5% FEC 的电池在 2.3 V 左右有一个明显的充电平台,无添加剂电

解液的电池没有相应的充电平台.图 3 是碳/锂扣式电池的循环伏安扫描曲线.电解液中添加 5% FEC 的电池 1.2 V 左右有明显的还原峰,无添加剂电解液的电池没有相应的还原峰.碳/锂扣式电池 1.2 V 的电位正对应于磷酸铁锂/碳电池 2.3 V 的电压.图 2、3 说明 2.3 V 的平台属添加剂 FEC 还原形成 SEI 膜.另外,从两条曲线后续的充电平台电位可以发现,添加了 FEC 电解液的电池在充电过程中极化明显较小,FEC 分解产生的 SEI 层将有助于降低电池的极化.

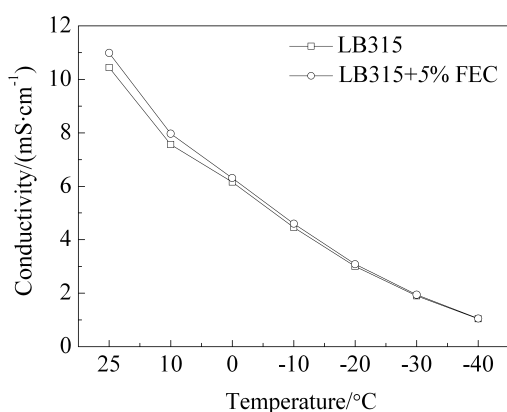


图 1 有无 FEC 添加剂的电解液电导率-温度曲线
Fig. 1 Conductivities of electrolyte containing 0% and 5% FEC as a function of temperature

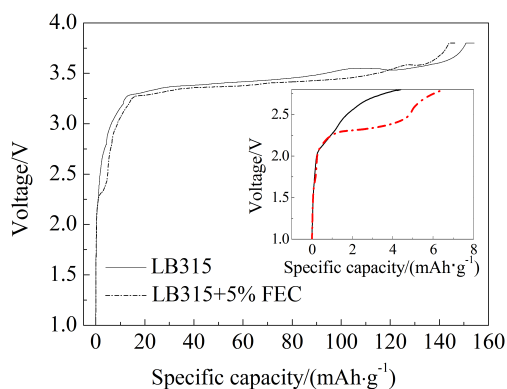


图 2 在有无 FEC 添加剂的电解液中,磷酸铁锂/碳电池的首次充电曲线 (插图:1.0~2.5 V 电位区的电池充电曲线) 化成条件:0.05C,2.8 V;0.1C,3.2 V;0.2C,3.8 V

Fig. 2 The 1st charge profiles for LiFePO_4/C battery of LB315 containing 0% and 5% FEC (Inset: charge profiles between 1.2 V to 2.5 V) Charge method: 0.05C, 2.8 V; 0.1C, 3.2 V; 0.2C, 3.8 V

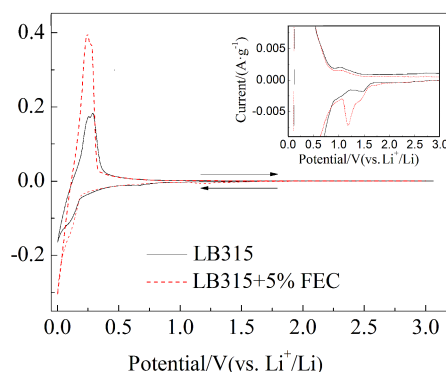


图 3 在有无 FEC 添加剂的电解液中碳 / 锂扣式电池的循环伏安曲线 (插图:1.2 V 的还原峰)
Fig. 3 Cyclic voltammograms of C/Li half cell of LB315 containing 0% and 5% FEC (Inset: reduction peak at 1.2 V)

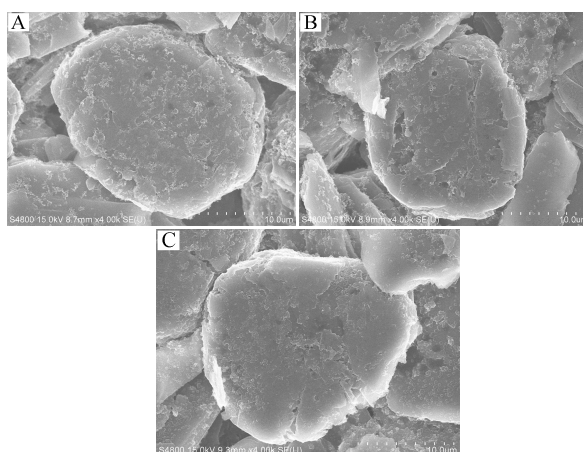


图 4 负极 SEM 图 A: 未化成;B: 化成后, LB315; C: 化成后, LB315+5% FEC
Fig. 4 SEM images of anode A. the original anode; B. after formation, LB315; C. after formation, LB315 + 5% FEC

角变得平滑, 证明形成良好的 SEI 膜. 对图 4B、图 4C 做 EDS 元素分析, 结果如图 5 所示. 添加 5% FEC 的电池负极表面检测到 F 元素的存在, 无添加剂电解液的电池则没有, 进一步证明 FEC 还原形成 SEI 膜.

2.3 低温放电性能

图 6 比较了磷酸铁锂/碳软包叠片电池在有无 FEC 添加剂电解液中的低温放电性能. 由图 6A 可知, 含 FEC 添加剂电解液的电池, 尽管常温下磷酸铁锂/碳电池的比容量略低, 但是随着温度降低, 其放电平台明显要高于无添加剂电解液的电池. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 添加 5% FEC 电解液的电池放电平台电压高了约 0.2 V . 图 6B 给出电池放电容量保持率 - 温度曲线. 与无添加剂电解液的电池相比, 加入 FEC 添加剂电解液的电池在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温性能明显提升. 如 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 与电池的室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)容量相比, 无添加剂电解液的电池容量保持率仅 31.3%, 而加入 5% FEC 电解液电池的容量保持率提高至

43.7%.

2.4 交流阻抗谱图

图 7 所示为磷酸铁锂/碳扣式电池的交流阻抗谱图. 由图 7 可知, 随温度降低, 电池各部分阻抗均明显增加. 通过图 7C 的等效电路对交流阻抗谱进行拟合, 其中 R_{Ω} 为电池的欧姆阻抗; R_{SEI} 为 SEI 膜的阻抗, R_{ct} 为电极/电解液界面上的电荷转移阻抗^[7]. 表 1 列出了电池各部分阻抗随温度变化的增长速率($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为基准). 据表 1, 图 7D 给出了相应的曲线. 由图 7D 可知, 温度降低, R_{ct} 变化尤为显著, 电池低温放电电压平台下降的主要原因即为低温下 R_{ct} 迅速增加. 而加入 FEC 的电解液能够有效降低电池 R_{ct} 的增加速率, 提高电池低温放电电压平台, 减小电池低温极化, 进而增加低温放电容量.

2.5 参比电极研究

为了更好地分析添加 FEC 的电解液对电极极化的影响, 特别设计有 Li 参比电极的软包装叠片

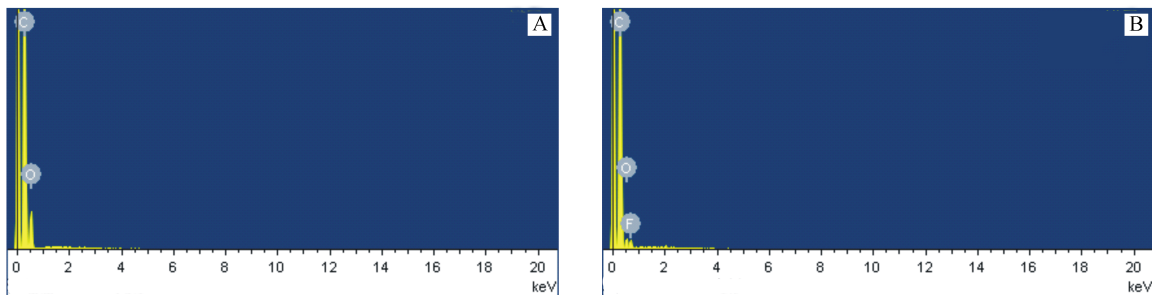


图 5 负极 EDS 图 A. 化成后, LB315; B. 化成后, LB315+5% FEC

Fig. 5 EDS graphs of anode A. after formation, LB315; B. after formation, LB315 + 5% FEC

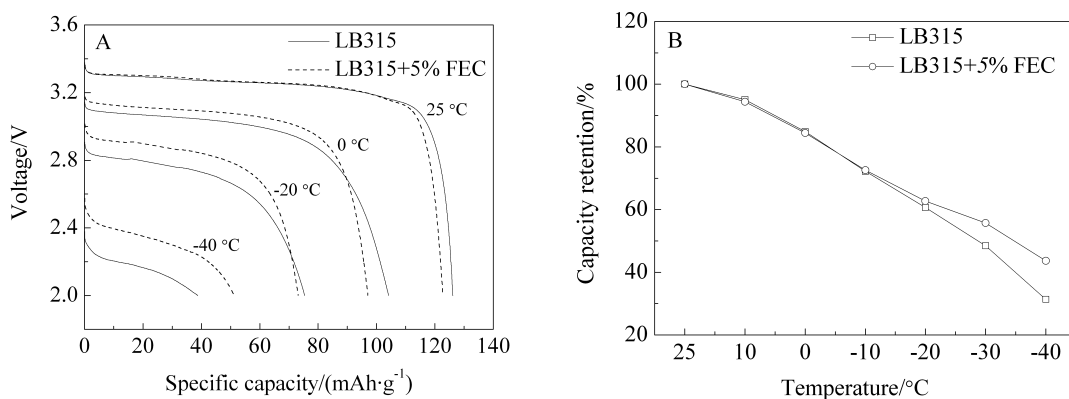


图 6 不同温度下磷酸铁锂/碳电池的放电曲线(A)和容量保持率(B)

Fig. 6 Discharge profiles (A) and capacity retention (B) of LiFePO₄/C battery at different temperatures

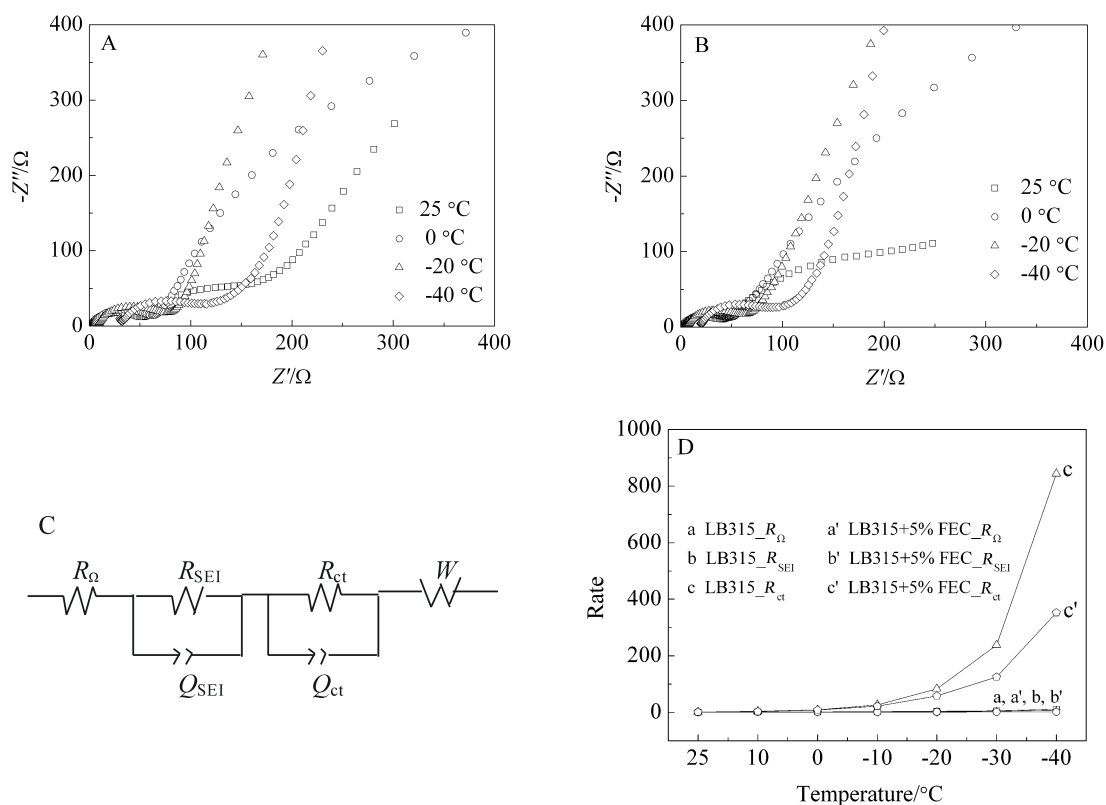


图 7 不同温度下磷酸铁锂/碳扣式电池的交流阻抗谱图(开路电压)

A. LB315; B. LB315 + 5%FEC; C. 等效电路; D. 各部分阻抗变化速率

Fig. 7 EIS of LiFePO₄/C coin cell at various temperatures (open-circuit voltage)

A. LB315; B. LB315 + 5% FEC; C. equivalent circuit model used for EIS; D. impedance change rate of R_{SEI} , R_{ct} and R_{Ω}

表 1 电池各部分阻抗增长速率

Tab. 1 Impedance change rates of R_{SEI} , R_{ct} and R_{Ω} of LiFePO₄ full battery in LB315 containing 0% and 5% FEC

$t/^\circ\text{C}$	LB315			LB315+5% FEC		
	R_{Ω}	R_{SEI}	R_{ct}	R_{Ω}	R_{SEI}	R_{ct}
25	1	1	1	1	1	1
10	1.64	1.09	3.45	1.62	1.07	2.98
0	1.95	1.17	9.02	1.87	1.16	8.82
-10	2.48	1.27	27.25	2.26	1.30	22.20
-20	3.46	1.38	83.47	2.95	1.48	58.23
-30	5.45	1.57	238.20	4.22	1.71	125.30
-40	10.87	1.86	843.44	7.39	2.01	351.83

电池,分别采集放电过程中软包电池正、负极对参比锂的电位变化,如图 8 所示.由图看出,常温下正、负极的电位曲线在有无 FEC 的电解液中几乎相同(图 8A),说明 FEC 的添加不会影响正负极的极化.但低温放电,含 FEC 的电解液对正负极放

电电位平台的影响明显不同(图 8B),加入 FEC 后,-40 °C 低温放电,正极电位平台略微降低,说明正极极化有所增大,而负极放电电位平台明显减小,显著降低负极极化.总体电池放电电压平台升高,因此电池低温放电性能得到改善.

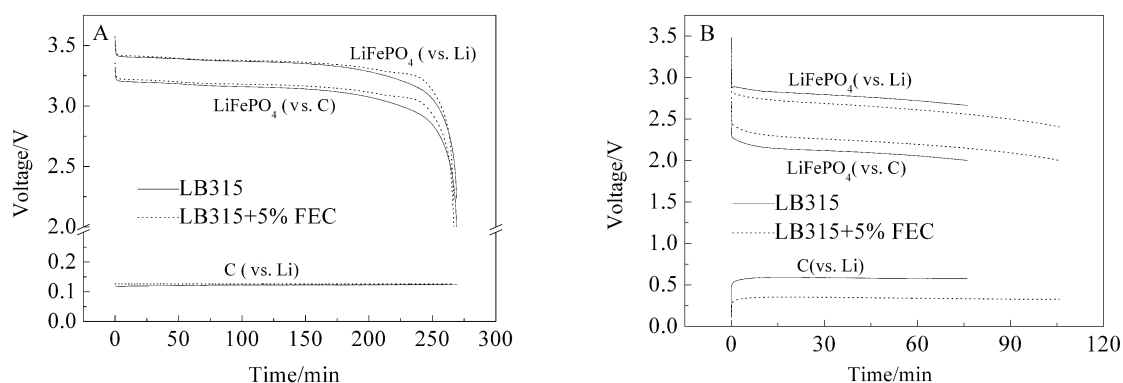


图8 软包叠片电池三电极放电曲线(LiFePO₄为正极,C为负极) A. 25 °C; B. -40 °C

Fig. 8 Discharge profiles of three electrode battery (LiFePO₄ as cathode, C as an anode) A. 25 °C; B. -40 °C

3 结论

FEC 作为磷酸铁锂/碳电池电解液添加剂, 虽不能改变电解液的低温电导率, 但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负极界面传荷阻抗, 减小低温负极极化, 从而改善磷酸铁锂/碳电池的低温放电性能。

参考文献(References):

- [1] Zhang S S, Xu K, Jow T R. An improved electrolyte for the LiFePO₄ cathode working in a wide temperature range [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 702-707.
- [2] Etacheri V, Haik O, Goffer Y, et al. Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire Li-ion battery anodes[J]. *Langmuir*, 2012, 28(1): 965-976.
- [3] Nakai H, Kubota T, Kita A, et al. Investigation of the solid electrolyte interphase formed by fluoroethylene carbonate on Si electrodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(7): A798-A801.
- [4] Yang C W(杨春巍), Wu F(吴锋), Wu B R(吴伯荣), et al. Low-temperature performance of Li-ion battery with fluoroethylene carbonate electrolyte[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2011, 17(1): 63-66.
- [5] Shan Y M(单毅敏), Lu X G(陆晓刚), Yang S(杨赛). Effect of fluoroethylene carbonate additive on the performance of Li-ion battery[J]. *Chinese Battery Industry(电池工业)*, 2010, 15(4): 210-213.
- [6] Xu J(许杰), Yao W H(姚万浩), Yao Y W(姚宜稳), et al. Effect of fluoroethylene carbonate additive on the performance of lithium ion battery[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2009, 25(2): 201-206.
- [7] Liao X Z, Ma Z F, Gong Q, et al. Low-temperature performance of LiFePO₄/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(5): 691-694.

Effects of Fluoroethylene Carbonate Additive on Low Temperature Performance of Li-Ion Batteries

BIAN Feng-ju¹, ZHANG Zhong-ru^{1,2}, YANG Yong^{1,2,3*}

(1. *Engineering Research Center of Electrochemical Technology of MOE, Xiamen, 361100*; 2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen, 361005*; 3. *School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen, 361100*)

Abstract: The effects of fluoroethylene carbonate (FEC) on the low temperature performance of lithium ion phosphate full battery are evaluated by different techniques. By addition of 5 wt% FEC into a commercial electrolyte, effective solid electrolyte interface (SEI) film can be formed 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 is raised. This is attributed to a reduced charge transfer resistance and a lowered polarization on the graphite electrode by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and reference electrode test.

Key words: Li-ion battery; fluoroethylene carbonate; lithium iron phosphate; low temperature performance