

DOI:10.12119/j.yhyj.202002005

LiTFSI_{0.6} - LiODFB_{0.4} + LiPF₆ 电解液 在锂金属电池中的应用

上官雪慧^{1,2,3}, 李法强^{1,4}, 贾国凤^{1,2,4}, 吴志坚^{1,2}, 王敏^{1,2}

- (1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049;
4. 青海绿草地新能源科技有限公司, 青海 西宁 810008)

摘要: 锂金属因为其具有高能量密度, 是构建高比能电池的理想负极。然而, 锂枝晶的产生和生长阻碍了锂金属电池(锂作为负极)的发展。在本文中, 我们使用 LiPF₆ 作为 LiTFSI-LiODFB 基双盐电解液的添加剂, 该电解液能够显著提高锂金属电池在 25 °C 和 60 °C 温度下的循环稳定性和倍率性能。锂金属电池的优异的循环性能归因于添加剂能够在 Li 金属表面上产生稳定的固体电解质膜。

关键词: 锂金属电池; 双(三氟甲基磺酰)亚胺锂; 草酸二氟硼酸锂; 电解液; 添加剂

中图分类号: TM911.14

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2020)02-0044-06

电动汽车对商用锂离子电池(LIBs)的“续航里程”需求刺激了高性能锂金属电池(LMBs)的复兴, LMBs 被誉为下一代可再生能源储存系统的“圣杯”^[1-5]。尽管它有很多优点如极高的理论比容量(3 860 mAh·g⁻¹或 2061 mAh·cm⁻³)和较低的氧化还原电势(-3.04 V vs. 标准氢电极), 但是锂/电解质界面的不稳定性和锂枝晶的产生、生长一直阻碍了 LMBs 的实际应用^[6-9]。因此, LMBs 会经历快速的容量衰退和高安全风险, 尤其是在高充放电倍率和宽温度范围内。令人鼓舞的是, 各种各样的策略都致力于探索锂枝晶生长机制和锂金属保护。其中, 最有效可行的保护锂金属的策略之一是电解液优化, 如开发离子液体、添加添加剂的混合锂盐电解液、凝胶聚合物电解质、高浓电解液等^[10-16]。

采用两种热稳定锂盐的混合锂盐电解液体系, 能够显著提高锂离子电池和锂金属电池的性能。本文提出使用双(三氟甲基磺酰)亚胺锂和草酸二氟硼酸锂(LiTFSI-LiODFB)双主盐电解液, 并采用 LiPF₆ 作为添加剂, 可以使锂金属电池在 25 °C 和 60 °C 温度下具有优异的循环性能和倍率

性能。

1 实验

1.1 电解液的配制

在充满氩气的手套箱(H₂O < 0.1 ppm, O₂ < 0.1 ppm)中, 将丙烯碳酸酯(PC, 张家港产, 99.98%)、碳酸乙烯酯(EC, 张家港产, 99.98%)和碳酸甲乙酯(EMC, 张家港产, 99.98%)按质量比 1:1:1 配成混合溶剂; 然后将 0.6 mol LiTFSI(张家港产, ≥99.5%)与 0.4 mol LiODFB(北京产, ≥99.0%)溶解于混合溶剂中, 配制成 1 mol/L LiTFSI_{0.6} - LiODFB_{0.4} 电解液, 然后加入不同含量的 LiPF₆, 配制成 1 mol/L LiTFSI_{0.6} - LiODFB_{0.4} + x LiPF₆ 电解液(x = 0.02 mol, 0.05 mol, 0.1 mol, 0.2 mol)

1.2 电池的组装

以 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 河南产, 99.9%)为溶剂, 将 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂(深圳产, 电池级)、

收稿日期: 2019-03-05; 修回日期: 2019-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(U1507116, U1507114); 青海省科技成果转化专项(2016-GX-101); 西宁市科技局科技攻关项目(2017-G-05)。

超导碳黑(Super P, Timcal 公司, 电池级)和聚偏氟乙烯(PVDF, Arkema 公司, 电池级)按质量比 8:1:1 混合均匀, 涂覆在铝箔(20 μm, 广州产, ≥99.5%)上, 120 °C 下真空(-0.08 MPa)干燥 12 h, 制得 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 正极片, 10 MPa 辊压后, 裁剪成直径为 12 mm 的正极片(约含 5 mg 活性物质)。以金属锂片(深圳产, ≥99.9%)为负极, 使用所配电解液, 组装 CR2025 型 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池。

1.3 电化学性能测试

将 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池分别置于室温环境和高低温箱中, 控制温度为 25 °C 和 60 °C, 用 CT2001A 型电池测试系统(武汉产)测试电池的循环性能及倍率性能, 电压为 2.7~4.3 V。

2 结果与讨论

2.1 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中的常温循环性能

25 °C, Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中的循环性能见图 1。从图 1a 可知, 25 °C 下, 向 LiTFSI-LiODFB 双盐电解液中加入 LiPF₆ 含量为 0.05 mol 时电池具有最佳的循环稳定性。加入 LiPF₆ 的含量为 0.02 mol、0.05 mol、0.1 mol、0.2 mol 电池循环 100 圈后的容量分别为 137.3 mAh g⁻¹、140.9 mAh g⁻¹、120.6 mAh g⁻¹、113.7 mAh g⁻¹, 这主要是因为随着 LiPF₆ 含量的增加, 当含量为 0.2 mol 时电解液会导致电池容量的衰

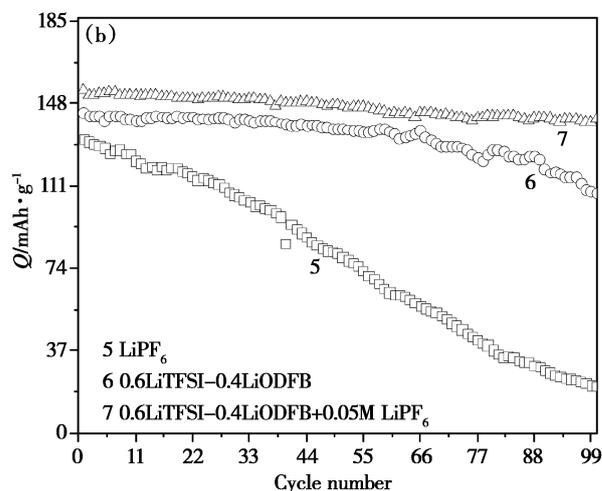
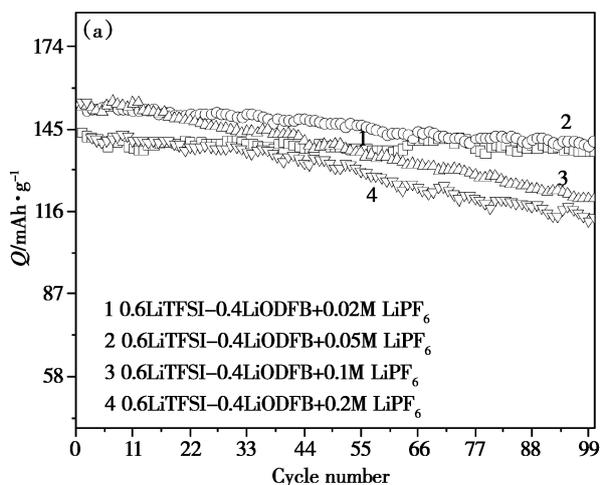


图 1 25 °C 下 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中 0.5 C 循环性能

Fig. 1 The cycleperformance of Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ cells using different electrolytes at 0.5 C and 25 °C

减, 当含量为 0.05 mol 时能够提高电池的循环稳定性, 提高电池的容量。从图 1b 可知, 向 LiTFSI-LiODFB 双盐电解液中加入 LiPF₆ 添加剂显著提高了电池的循环稳定性。

2.2 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中的高温循环性能

60 °C, Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中的循环性能见图 2。从图 2 可知, 60 °C 下,

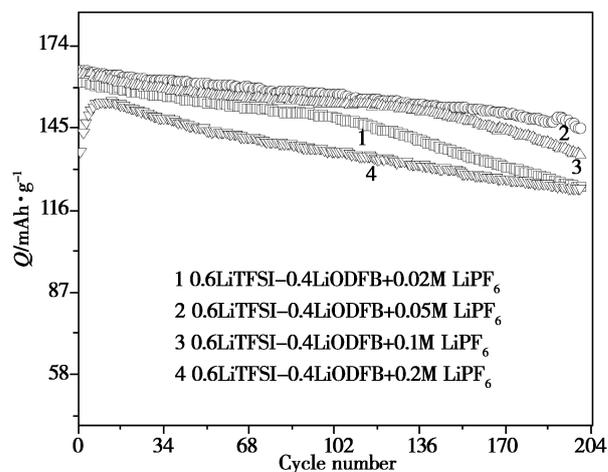


图 2 60 °C 下 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中 0.5 C 循环性能

Fig. 2 The cycleperformance of Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ cells using different electrolytes at 0.5 C and 60 °C

向 LiTFSI-LiODFB 双盐电解液中加入 LiPF_6 的含量为 0.02 mol、0.05 mol、0.1 mol、0.2 mol 电池循环 200 圈后的容量分别为 124.3 mAh g^{-1} 、 145.2 mAh g^{-1} 、 135.7 mAh g^{-1} 、 135.7 mAh g^{-1} 、 123.7 mAh g^{-1} ；同样，当 LiPF_6 含量为 0.05 mol 时电池具有最佳的循环稳定性。这主要是适量的 LiPF_6 有助于形成更为稳定的固体电解质膜，抑制了锂枝晶的生长，提高了电池的高温循环稳定性。

2.3 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中的常温倍率性能

25 °C, Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中的倍率性能见图 3。

从图 3 可知, 25 °C 下, LiTFSI-LiODFB 双盐电解液电池在 0.2C、0.5C、1C、2C、5C 下的放电比容量分别为 144 mAh/g、136 mAh/g、126.4 mAh/g、116.2 mAh/g、79.1 mAh/g；向双盐电解液中加入 0.05 mol LiPF_6 后电池在 0.2C、0.5C、1C、2C、5C 下的放电比容量分别为 152.8 mAh/g、147.5 mAh/g、139.8 mAh/g、132 mAh/g、121.6 mAh/g, 明显优于前者。

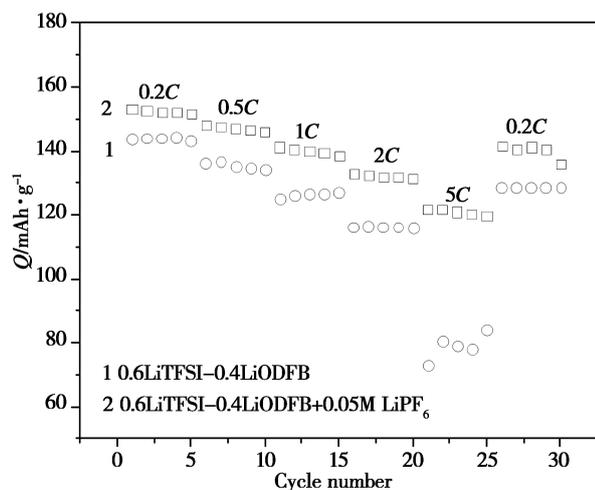


图 3 25 °C 下 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中 0.5 C 倍率性能

Fig. 3 The rate performance of Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ cells using different electrolytes at 0.5 C and 25 °C

2.4 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中的高温倍率性能

60 °C, Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电

液中的倍率性能见图 4。从图 4 可知, 60 °C 下, LiTFSI-LiODFB 双盐电解液电池在 0.2C、0.5C、1C、2C、5C 下的放电比容量分别为 151.3 mAh/g、142.5 mAh/g、129.3 mAh/g、117.3 mAh/g、99.3 mAh/g；向双盐电解液中加入 0.05 mol LiPF_6 后电池在 0.2C、0.5C、1C、2C、5C 下的放电比容量分别为 156.2 mAh/g、146.4 mAh/g、138.7 mAh/g、131.1 mAh/g、120.4 mAh/g。通过图 3 和图 4 可知, 向 LiTFSI-LiODFB 双盐电解液中加入 LiPF_6 显著提高了电池的常温和高温倍率性能。

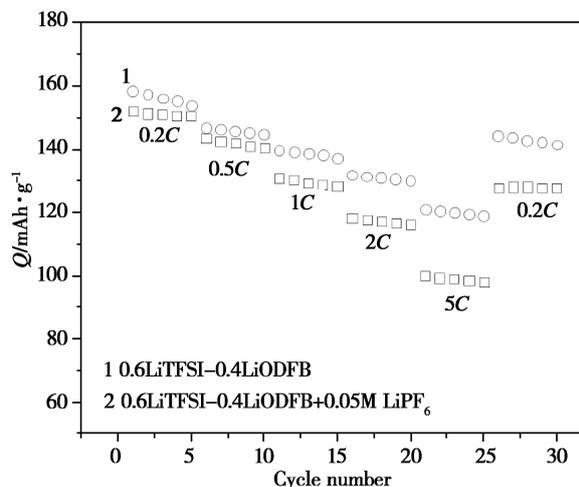


图 4 60 °C 下 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中 0.5 C 倍率性能

Fig. 4 The rate performance of Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ cells using different electrolytes at 0.5 C and 60 °C

2.5 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池在不同电解液中的 SEM

60 °C, Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池循环 200 圈后电极的形貌见图 5。

为了进一步验证向 LiTFSI-LiODFB 双盐电解液中加入 LiPF_6 电池的循环稳定性显著提高的原因, 循环前后正负极的形貌变化能够提供直接的证据。从图 5c 可知, 60 °C, Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池循环 200 圈后, LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 的颗粒形貌相对于原始的 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 形貌(图 5a)有少量的破裂, 而加入 LiPF_6 后 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 的颗粒形貌几乎没有变化。这主要源于 LiPF_6 的加入有助于在 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 表面上形成更为稳定的阴极固体电解质膜, 有效的保护了正极和电

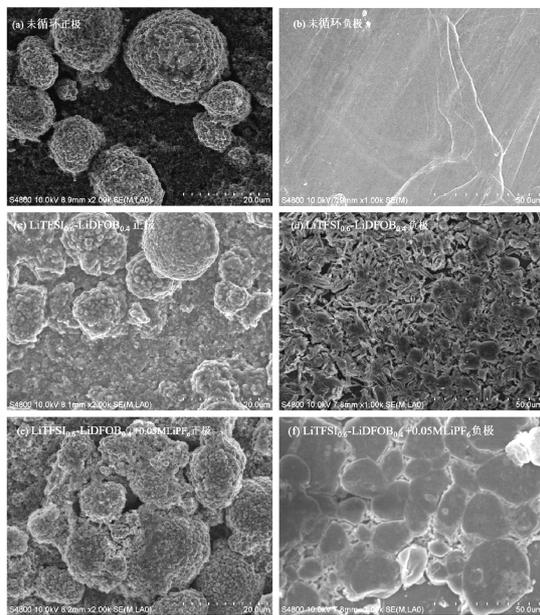


图 5 高温正负极的 SEM 图

Fig. 5 SEM micrographs of electrodes at high temperature

解的直接接触,同时减少了正极的破裂和过度金属元素的溶出,从而提高了电池的循环稳定性。锂金属阳极方面,LiTFSI-LiODFB 双盐电解液电池循环 200 圈后,针尖状的锂枝晶生长严重,而加入 LiPF₆后锂片表面为密实的圆形排列,没有锂枝晶的存在;这表明 LiPF₆的加入能有效提高锂的沉积/溶出效率,使锂的沉积更加均匀,从而提高了锂金属电池的循环稳定性。

2.6 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池不同循环圈数后阻抗谱图

Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池不同循环圈数后的阻抗谱图见图 6。

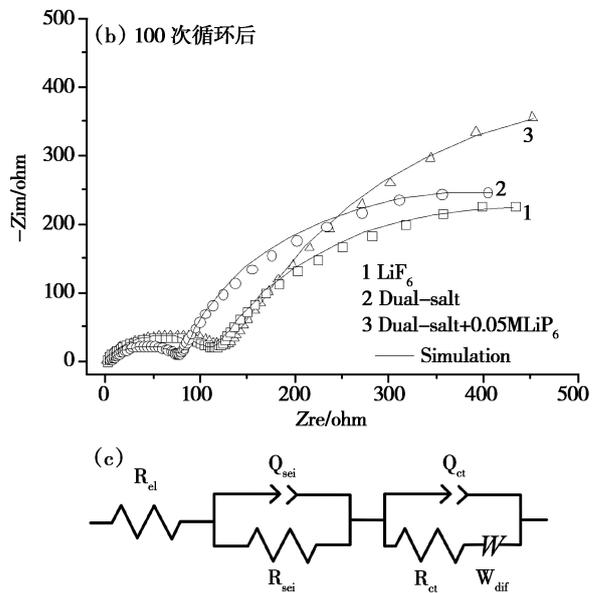
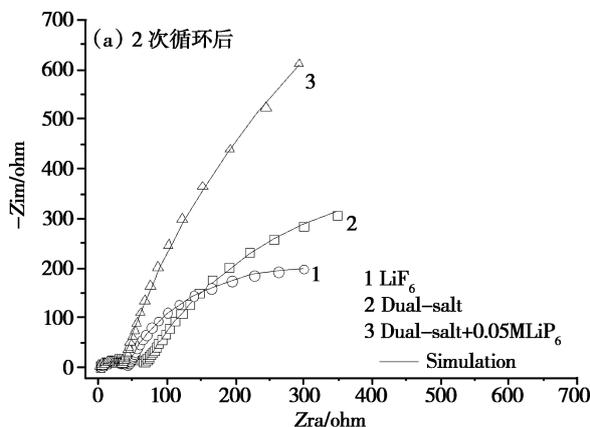


图 6 Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ 电池不同循环后的阻抗谱图

Fig. 6 Impedance spectra of Li/LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ after different cycles

表 1 阻抗谱拟合参数值

Table 1 Fitted parameter values of the impedance spectra

Electrolyte	Cycle	R_{el}/Ω	R_{sei}/Ω
Dual - salt + 0.05M LiPF ₆	2	1.5	31.2
	100	2.2	60.7
Dual-salt	2	2.0	39.5
	100	2.7	69.2
LiPF ₆	2	1.1	66.1
	100	1.6	78.0

采用电化学阻抗法(EIS)对电池进行测试来研究电极材料的电荷传输行为。图 6a 和图 6b 为使用 1 mol LiPF₆ 和 0.6 mol LiTFSI - 0.4 mol LiODFB 和 0.6 mol LiTFSI - 0.4 mol LiODFB + 0.05 mol LiPF₆ 电池分别在 0.1 C 下循环 2 圈,以及 0.5 C 条件下循环 100 圈后的交流阻抗谱图。如图 6a 所示,高频区为固体电解质膜电阻(R_{sei}),中频区为电荷转移电阻(R_{ct}),低频区域为锂离子扩散(W_{dif});采用等效电路(如图 6c)拟合 EIS 谱,其中 R_{el} 为欧姆电阻, R_{sei} 为固体电解质相间膜电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, W_{dif} 为锂离子扩散。拟合结果如图 6 和 6b 实线所示,与实测电化学阻抗吻

合较好。 R_{sei} 和 R_{ct} 电阻的拟合结果如表 1 所示。显然, 0.6 mol LiTFSI - 0.4 mol LiODFB + 0.05 mol LiPF₆电解液的电池具有较低的界面电阻和表面电荷转移电阻。这源于 LiPF₆的加入有助于形成更为稳定的固体电解质膜,从而有效降低了界面电阻和表面电荷转移电阻,提高了电池的循环稳定性。

3 结 论

本文向 LiTFSI-LiODFB 双盐电解液中添加 LiPF₆作为添加剂,探究了不同添加量对电池性能的影响。结果表明当向 LiTFSI-LiODFB 双盐电解液中加入 0.05 mol LiPF₆显著提高了电池的室温(25 ℃)和高温(60 ℃)循环性能和倍率性能;这源于 LiPF₆的加入有助于形成更为稳定的固体电解质膜,同时抑制了锂枝晶的生长和正极颗粒的破裂,从而提高了锂金属电池的循环稳定性。

参考文献:

- [1] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, *et al.* Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review. *Chemical Reviews*[J]. 2017, 117 (15): 10403 - 10473.
- [2] Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature Nanotechnology* [J]. 2017, 12 (3): 194 - 206.
- [3] Hu Z, Zhang S, Dong S, *et al.* Poly(ethyl α -cyanoacrylate)-Based Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Enhanced Interface Stability of Li Metal Anodes. *Chemistry of Materials* [J]. 2017, 29 (11): 4682 - 4689.
- [4] Guo Y, Li H, Zhai T. Reviving Lithium-Metal Anodes for Next-Generation High-Energy Batteries. *Advanced Materials* [J]. 2017, 29 (29): 1700007.
- [5] Hu Z, Zhang S, Dong S, *et al.* Self-Stabilized Solid Electrolyte Interface on a Host-Free Li-Metal Anode toward High Areal Capacity and Rate Utilization. *Chemistry of Materials*[J]. 2018, 30 (12): 4039 - 4047.
- [6] Zhao Q, Tu Z, Wei S, *et al.* Building Organic/Inorganic Hybrid Interphases for Fast Interfacial Transport in Rechargeable Metal Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*[J]. 2018, 57 (4): 992 - 996.
- [7] Tong B, Huang J, Zhou, Z, *et al.* The Salt Matters: Enhanced Reversibility of Li - O₂ Batteries with a Li[(CF₃SO₂)(n - C₄F₉SO₂)N]-Based Electrolyte. *Advanced Materials*[J]. 2018, 30, 1704841.
- [8] Basile A, Bhatt A I, O' Mullane A P. Stabilizing lithium metal using ionic liquids for long-lived batteries. *Nature Communications*[J]. 2016(7): 11794.
- [9] Shim J, Kim H J, Kim B G, *et al.* 2D boron nitride nanoflakes as a multifunctional additive in gel polymer electrolytes for safe, long cycle life and high rate lithium metal batteries. *Energy & Environmental Science*[J]. 2017, 10 (9): 1911 - 1916.
- [10] Zhang Y, Luo W, Wang C, *et al.* High-capacity, low-tortuosity, and channel-guided lithium metal anode. *Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America* [J]. 2017, 114 (14): 3584 - 3589.
- [11] Shi F, Pei A, Vailionis A, *et al.* Strong texturing of lithium metal in batteries. *Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America*[J]. 2017, 114 (46): 12138 - 12143.
- [12] Fan X, Chen L, Borodin O, *et al.* Non-flammable electrolyte enables Li-metal batteries with aggressive cathode chemistries. *Nature Nanotechnology*[J]. 2018, 13 (8): 715 - 722.
- [13] Chen S, Zheng J, Mei D, *et al.* High-Voltage Lithium-Metal Batteries Enabled by Localized High-Concentration Electrolytes. *Advanced Materials*[J]. 2018, 30 (21): 1706102.
- [14] Chen S, Zheng J, Yu L, *et al.* High-Efficiency Lithium Metal Batteries with Fire-Retardant Electrolytes. *Joule* [J]. 2018, 2 (8): 1548 - 1558.
- [15] Dong T, Zhang J, Xu G, *et al.* A multifunctional polymer electrolyte enables ultra-long cycle-life in a high-voltage lithium metal battery. *Energy & Environmental Science* [J]. 2018, 11 (5): 1197 - 1203.
- [16] Zeng X X, Yin Y X, Li N W, *et al.* Reshaping Lithium Plating/Stripping Behavior via Bifunctional Polymer Electrolyte for Room-Temperature Solid Li Metal Batteries. *Journal of the American Chemical Society* [J]. 2016, 138 (49): 15825 - 15828.

LiTFSI_{0.6} - LiODFB_{0.4} + LiPF₆ Electrolyte for Lithium Metal Batteries

SHANG GUAN Xue-hui^{1,2,3}, LI Fa-qiang⁴, JIA Guo-feng^{1,2,4}, WU Zhi-jian^{1,2}, WANG Min^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai 810008, China;

2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4. Qinghai Green Grass New Energy Technology Co. Ltd., Xining 810001, People's Republic of China)

Abstract: Lithium metals are highly promising anodes because of their high energy densities. However, lithium metal batteries are hampered by dendrite growth and a limited cycle life. In this study, we design a LiPF₆ additive assisted LiTFSI - LiODFB-based dual-salt electrolytes to dramatically improve the cycling stability and rate capability of Li metal batteries at 25 °C and 60 °C. The excellent cycling performance of Li metal batteries is attributed to the generation of a conductive and robust solid electrolyte interphase on the Li metal surface.

Key words: Lithium metal batteries; Lithium bis(trifluoromethane sulfonylimide); Lithium difluoro(oxalato) borate; Electrolyte; Additive