

双草酸硼酸锂的制备及其高温电解液的开发研究

李春雷 解莹春 唐凤娟 净 洁

(兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

摘 要 采用改进的固相法制备出了电解质锂盐双草酸硼酸锂(LiBOB),其方法比原来的固相法更简单、环保,且产品产率和纯度都很高。通过红外光谱、核磁共振氢谱和 X 射线衍射分析考察了 LiBOB 复配电解液。结果表明:LiBOB 复配电解液不仅在循环伏安测试中表现出了较高的氧化电位($>5.6\text{V}$),在高温下(30°C)也呈现出了较好的容量保持率,经过 100 次循环后,容量保持率在 90% 以上。

关键词 双草酸硼酸锂,电解液,高温,锂离子电池

Preparation of lithium oxalate borate and development of its complex electrolyte

Li Chunlei Xie Yingchun Tang Fengjuan Jing Jie

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Using improved solid-phase method, the electrolyte-lithium oxalate borate was prepared, and this way was easier, more environmental and had higher purity and yield. LiBOB complex electrolyte was investigated by IR, NMR and X-ray diffraction analysis. According to the results, LiBOB compound electrolyte was not merely showing higher oxidation potential($>5.6\text{V}$) in circulation volt (CV) test, but also manifested better volume preservation rate at high temperature(30°C), over 90%.

Key words lithium oxalate borate (LiBOB), electrolyte, high temperature, lithium-ionic battery

锂离子电池自从 20 世纪 90 年代问世以来就成为最重要的可充电电池系统之一。至今,科学家们仍然在积极探索,以期进一步提高锂离子电池的综合性能。目前,锂离子电池的主要研究热点为高能量密度、高功率密度、宽电化学窗口、长循环寿命和存储寿命、宽工作温度范围等方面。通过电池综合性能的提高,进一步满足多样化及特殊应用的需求^[1-2]。

锂盐是锂离子电池电解质的主要组成部分,开发高性能锂离子电池,新型锂盐的研究是关键之一^[3]。性能优良的电解质锂盐应具有以下特点:(1)易溶于有机溶剂,易于解离,在不同溶剂体系中具有高的离子导电性;(2)宽的电化学窗口;(3)对铝集流体具有良好的钝化作用;(4)在电极表面(尤其是碳负极表面)易于形成性能稳定的 SEI 膜;另外,还应具有易于制备、环境友好和成本较低等优势^[4-5]。

近年锂离子电池受到越来越多的关注,锂离子电池最初主要用于摄像机、手机通信、数码相机和笔记本电脑等小型移动设备,如今在混合动力汽车、纯电动汽车、军事武器和大型储电站等大型设备上

得到了广泛的应用^[6-7]。据美国阿贡国家实验室最新发布的电池性能和成本模型报告:锂离子电池主要由正极、负极、集流体、粘结剂、隔膜、电解液、电池组件和电池外壳等组成,其中电极材料占去整个电池成本的 44%,正极材料的成本是负极的两倍。

在目前的锂离子电池技术中,锂离子电池的工作电压、能量密度和倍率性能主要由正极材料的理论容量和热力学性质所决定,所以正极材料的研发是目前锂离子电池发展的重点^[7]。目前商业化锂离子电池中所用的电解质盐主要是 LiPF_6 ,其较差的热稳定性能使在较高温度下使用时电池的性能迅速恶化。这是因为在电解质溶液中阴离子 PF_6^- 存在如下的平衡反应: $\text{LiPF}_6 \longrightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$ 。 PF_5 是一种很强的路易斯酸,易与有机溶剂反应,使平衡向右移动,高温下平衡会加速右移。同时不稳定的 P—F 键对于电解液中微量的水分具有较高的水解敏感性。因此, LiPF_6 电解液对高温及水分非常敏感^[8]。这就使得 LiPF_6 电解质盐的应用受到局限,它的主导地位受到挑战。因而新型锂盐的开发也就变得更

加迫切。

在资源匮乏的今天,寻找无污染、高效能的新型绿色能源是人类的梦想。锂离子电池作为一种新型的绿色能源一直备受关注。其不仅可以代替石油成为未来时代主要的动力能源之一,还在储能方面有广泛应用^[9]。但现今商用锂离子电池电解液存在许多不足。尤其是锂盐 LiPF_6 会造成电池的热稳定性差、安全性能差等问题,开发新型锂盐已势在必行。 LiBOB 材料具有低成本、高容量、良好的安全性能和热稳定性等优势,未来有望取代现有动力锂电材料,发展前景广阔。

LiBOB 具有良好的物理化学性能、电化学性能、表面化学性能和热稳定性能,在聚碳酸酯(PC)基电解质中对石墨负极具有较好的循环性能,研究还发现 LiBOB 和 LiPF_6 、 LiBF_4 一样对正极集流体铝具有钝化保护作用。对于石墨负极和锂镍基复合氧化物正极组成的电池,在较高温度下循环时没有显著的容量衰减,特别是对尖晶石锂锰 LiFePO_4 、 LiNiO_2 等正极材料具有很大的优势,而且具有较低的制备成本和对水解的低敏感性。这些基础研究结果表明, LiBOB 是未来具有广泛前景的新型锂离子电池体系的电解质锂盐。 LiBOB 的制备方法目前主要包括固相法、溶胶-凝胶法等,固相法具有对加工设备要求不高、工艺简单、易控制、产量高和成本低等优点,广泛应用于多种正极材料的加工生产中。因此,本研究采用改进的固相法合成了 LiBOB ,并进行了电池组装,考察了合成材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 LiBOB 的制备

采用改进的固相法合成 LiBOB ,其制备过程为:按一定摩尔比称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 ,将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 置于烘箱中烘干, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于真空箱中除去草酸中的结晶水。取出烘干后的 LiOH 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 进行球磨,再将烘干后的 H_3BO_3 球磨,混合三者,压片。压好的片置于烘箱中反应 12~24h,得到粗品 LiBOB 。将得到的粗品研磨,溶于乙腈中,搅拌,过滤,得到无色透明溶液,即为 LiBOB 。最后,旋蒸、浓缩、烘干,得到高纯度 LiBOB 。

1.2 LiBOB -环丁砜/碳酸二乙酯(LiBOB -SL/DEC)电解液体系的制备

1.2.1 电解液的配制

在充满高纯氩气的手套箱中,以自制的 LiBOB

为锂盐^[10-11],以购买的碳酸乙烯酯(EC,电池级)、SL(电池级)和 DEC(电池级)为溶剂,配制成 0.7mol/L LiBOB -SL/DEC($V_1:V_2=1:1$,体积比,下同)的电解液。选用 1.0mol/L LiPF_6 -EC/DEC 作为对比电解液。

配制步骤为:在充满氩气的手套箱中称取一定量的 LiBOB ,然后把溶剂按照 $\text{EC}:\text{DEC}=\text{SL}:\text{DEC}=1:1$ (等体积比,下同)取好,配制为 0.7mol/L LiBOB -SL/DEC 电解液。

同上方法,配制 1mol/L LiPF_6 -EC/DEC(1:1)。

1.2.2 电池的装配

在装配前,将纽扣式电池的正负极壳用蒸馏水和无水乙醇交替清洗 3 次,放在干燥箱内 80℃ 烘干备用。

选用聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)隔膜(Celgard 2300 型,美国),利用手动压片机将其冲压成直径约为 25mm 的圆片。

正极片制备:将制备好的纯相 LiBOB 、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按摩尔比 8:1:1 混合,在研钵中充分研细,加入 *N*-甲基吡咯烷酮研磨均匀,将研好的浆料均匀地涂在铝箔表面,放入真空干燥箱内干燥,之后用压好的圆片组装电池^[12-13]。

1.3 电池的充放电性能测试

通过电池测试系统(Lander 型,宁波拜特测控技术有限公司)对本实验所装配的电池进行充放电测试,并对其容量、倍率性能和循环稳定性等进行表征^[14-16]。充放电测试条件为:电压 3.6~4.3V,先以 0.1C 倍率的小电流充放电 2w 以达到活化的作用,接着以 0.2C 倍率循环。其中,在计算电流时,1C 取 200mAh/g。

2 结果与讨论

2.1 LiBOB 的表征

2.1.1 LiBOB 的红外光谱分析

图 1 为 LiBOB 的红外光谱图。由图可知, $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{COO}-$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 的不对称伸缩

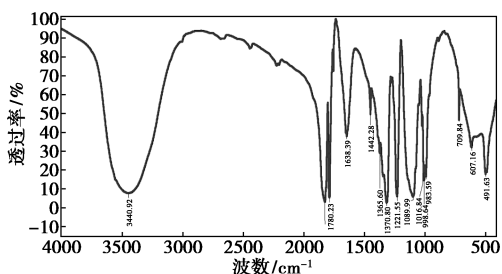


图 1 LiBOB 的红外光谱图

振动峰^[17] 分别位于 1818.2、1638.1、1220.64 和 983.31 cm^{-1} 。C=O、COO—、C—O—C、O—B—O 的对称伸缩振动峰分别位于 1778.72、1447.33、1018.1 和 1088.42 cm^{-1} 。符合 LiBOB 的标准谱图,证明所制产品为高纯 LiBOB。

2.1.2 LiBOB 的核磁分析

图 2 为 LiBOB 的 ^{13}C 核磁共振谱图。由图可知,由于 LiBOB 的对称结构,所以 ^{13}C 谱图中只应该有 1 个吸收峰,对应的化学位移为 158.56×10^{-6} 。说明成功制得 LiBOB 化合物,并且无含 C 杂质物质,纯度达到电池级。 40×10^{-6} 处的峰为溶剂峰^[18]。

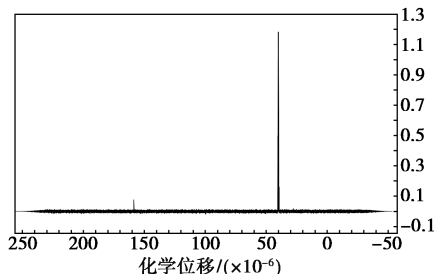


图 2 LiBOB 样品的核磁共振谱图(^{13}C)

2.1.3 LiBOB 的 X 射线衍射分析

LiBOB 的 X 射线衍射谱图如图 3 所示。由图可知,本实验所制 LiBOB 的 X 射线衍射谱图的峰强度强于文献^[19]报道,而且也没有观察到明显的杂质峰。再者,X 射线衍射峰清晰尖锐,表明 LiBOB 的晶体结构完整,产品为 LiBOB。

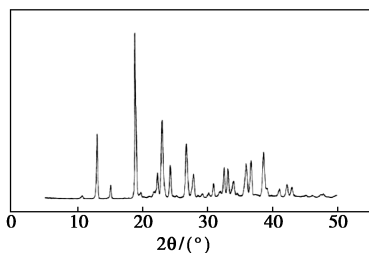


图 3 LiBOB 的 XRD 谱图

2.2 不同温度下 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 半电池的循环性能分析

在 0.2C 倍率下不同温度对试样循环性能的影响如图 4 所示。由图 4(a)可知,LiBOB-SL/DEC 体系和 $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 体系在室温 15°C 下的性能都比较优异,具体来说就是室温容量保持率和循环性能基本一致^[20],尤其是在循环 100 次以后 $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 体系容量保持率为 90.5%,LiBOB-SL/DEC 体系容量保持率为 93.1%。可以看出,LiBOB-SL/DEC 体系和 $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 体系容量

都在下降且下降趋势基本保持一致。实验表明,LiBOB-SL/DEC 体系和 $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 体系在室温下性能优异,都具有较高的容量保持率并可做为室温电解液使用。

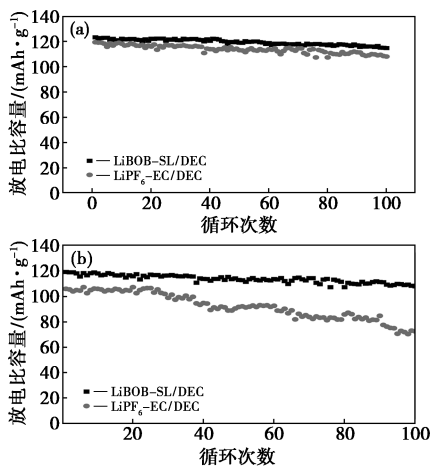


图 4 0.2C 下不同温度对试样循环性能的影响
[(a)室温 15°C ; (b)高温 30°C]

由图 4(b)可知,高温下 LiBOB-SL/DEC 体系比 $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 体系的性能更高更好^[21],且容量保持率和循环性能更好,尤其是在循环 100 次后, $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 体系容量保持率为 68.42%,而 LiBOB-SL/DEC 体系的容量保持率为 90.75%。可以看出, $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 体系容量明显下降。实验表明,LiBOB-SL/DEC 体系在高温下性能优异,仍可有较高的容量保持率并做为高温电解液使用。

2.3 LiBOB(MCMB)/Li 半电池的扫描电镜分析

对 MCMB/Li 半电池进行扫描电镜分析,结果如图 5 所示。由图可知,两种电解液体系都在 MCMB 表面形成了 SEI 膜^[22],且 0.7mol/L LiBOB-SL/DEC 电解液所形成的膜更致密、更光滑,也更厚一点。而 1mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 电解液所形成的膜比较粗糙,形状很不规则,在表面有很多孔洞,对 MCMB 没有起到很好的保护作用,仍然会有电解液在负极表面反应。这种不同的差异,源

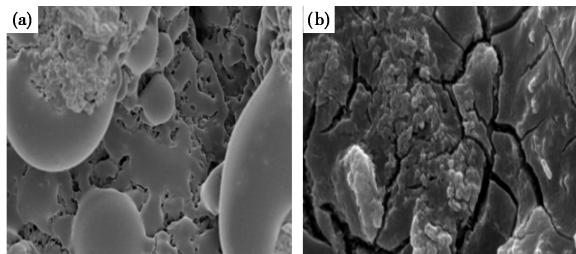


图 5 MCMB/Li 半电池的表面 SEM 图
[(a)0.7mol/L LiBOB-SL/DES; (b)1mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$]

于不同电解液在负极表面反应机理的不同。LiBOB 在成膜过程中扮演者很重要的角色,因为 1mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 体系所形成的膜有很多缺陷,而 0.7mol/L LiBOB-SL/DEC 形成了很好的 SEI 膜。

3 结论

采用改进的固相法成功制备了 LiBOB 电解质材料,实验以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 等为原料,先制备出纯度不高的 LiBOB;随后将制得的 LiBOB 研磨混合均匀,溶于乙腈,搅拌,过滤,旋蒸浓缩,最后置于烘箱内烘干,得到高纯度 LiBOB。其次将其配制成 0.7mol/L LiBOB-SL/DEC 电解液体系并组装成电池,在常温(15℃)和高温(30℃)环境中与 1mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 体系组装^[23]的电池相比,常温下容量保持率均在 90%以上,且相差不大。然而,在高温下经 100 次循环后,0.7mol/L LiBOB-SL/DEC 电解液体系容量保持率为 90.75%;而 1mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 体系的容量保持率已经衰减至 68.42%,已经不适用于电池生产工艺过程,这充分说明所制备的 LiBOB 在高温下具有优异的电化学性能。

参考文献

- [1] Park K S, Cho M H, Jin S J, et al. Design and analysis of triangle phase diagram for preparation of new lithium manganese oxide solid solutions with stable layered crystal structure[J]. *J Power Sources*, 2005, 146(1-2): 281-286.
- [2] Tang M, Yuan A, Zhao H, et al. High-performance LiMn_2O_4 , with enwrapped segmented carbon nanotubes as cathode material for energy storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 235(3): 5-13.
- [3] Park O K, Cho Y, Lee S, et al. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1621-1633.
- [4] 徐晓莉. 新型电解质 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 的制备及电化学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2012.
- [5] Li X, Yang W, Evans D G. Synthesis of layered LiMnO_2 by in situ oxidation-intercalation and a study of the reaction mechanism and electrochemical performance [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(3): 213-216.
- [6] Bruce P G, Armstrong A R, Gitzendanner R L. New intercalation compounds for lithium batteries: layered LiMnO_2 [J]. *J Mater Chem*, 1999, 9(1): 193-198.
- [7] 吴宇平. 锂离子电池—应用与实践[M]. 北京: 化工工业出版社, 2012, 105-117.
- [8] Saadoun I', Delmas C. $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ positive electrode materials: relationships between the structure, physical properties and electrochemical behavior[J]. *J Mater Chem*, 1996, 6(2): 193-199.
- [9] Ceder G, Chiang Y M, Sadoway D R, et al. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations[J]. *Nature*, 1998, 39(2): 694-696.
- [10] Tukamoto H, West A R. Electronic conductivity of LiCoO_2 and its enhancement by magnesium doping[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(9): 3164-3168.
- [11] Stoyanova R, Zhecheva E, Zarkova L. Effect of Mn-substitution for Co on the crystal structure and acid delithiation of $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ solid solutions[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 73(1): 233-240.
- [12] Kannan A M, Rabenberg L, Manthiram A. High capacity surface-modified LiCoO_2 cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(1): A16.
- [13] Carewska M, Scaccia S, Arumugam S. Electrical conductivity and 6,7Li NMR studies of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 93(3-4): 227-237.
- [14] Dahn J R, Fuller E W, Obrovac M, et al. Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69(3-4): 265-270.
- [15] Uchida I, Sato H. Preparation of binder-free, thin film LiCoO_2 and its electrochemical responses in a propylene carbonate solution[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(9): L139-L141.
- [16] Kehara Z, Kanamura K. Historical development of rechargeable lithium batteries in Japan[J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(3): 1169-1177.
- [17] Myung S T, Kumagai N, Komaba S, et al. Effects of Al doping on the microstructure of LiCoO_2 cathode materials[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 139(1-2): 47-56.
- [18] Waki S, Dokko K, Itoh T. High-speed voltammetry of Mn-doped LiCoO_2 using a microelectrode technique[J]. *J Solid State Electrochem*, 2000, 4(4): 205-209.
- [19] Atsushi U, Tsutomu O. Solid-state redox reactions of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ for 4 Volt secondary lithium cells[J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(8): 2010-2014.
- [20] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, 2001, 414 (6861): 359-367.
- [21] Li W, Reimers J N, Dahn J R. In situ X-ray diffraction and electrochemical studies of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 1993, 67(1-2): 123-130.
- [22] Kim J M, Chung H T. Role of transition metals in layered $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}]\text{O}_2$ under electrochemical operation[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 3573-3580.
- [23] Johnson C S, Kim J S, Lefief C, et al. The significance of the Li_2MnO_3 component in 'composite' $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes[J]. *Electrochem Commn*, 2004, 6: 1085-1091.