

# 电解液添加剂对锂电池高温电化学性能的影响研究

郭旗<sup>1</sup>, 宋飞<sup>2</sup>, 胡广宇<sup>2</sup>, 许锦桦<sup>1</sup>, 李翠芹<sup>1\*</sup>

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州航盛锂能科技有限公司, 贵州 贵阳 551100)

**摘要:** 正极材料/电解液间相界面 CEI 膜会影响锂离子电池的高温性能。含 LiPF<sub>6</sub> 的商业电解液在高温下的热稳定性差, 形成的 CEI 膜不够稳定, 易导致电池失效。在含有 LiPF<sub>6</sub> 和基础溶剂的电解液中加入锂盐添加剂和成膜添加剂, 配制成高温电解液, 用于 LiFePO<sub>4</sub>/Li 半电池中, 研究了添加剂对电池电化学性能的影响。结果表明, 在 50°C、0.1 C 倍率下电池的初始库仑效率为 87.0%, 在 2.3~4.3 V 循环 200 次后, 电池的容量保持率为 85.6%, 10 C 倍率下其放电比容量为 137.9 mAh/g。SEM 和 TEM 分析表明, 高温电解液在电极/电解液界面形成了一层均匀、致密的 CEI 膜, 可保护正极和阻止电解液分解。

**关键词:** 成膜添加剂; 锂盐添加剂; 磷酸铁锂; 锂离子电池; 高温电化学性能

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)07-0151-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.025

## Study on influence of electrolyte additives on high-temperature electrochemical performance of lithium ion batteries

GUO Qi<sup>1</sup>, SONG Fei<sup>2</sup>, HU Guang-yu<sup>2</sup>, XU Jin-hua<sup>1</sup>, LI Cui-qin<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Hisun Lithium Energy Technology Co., Ltd., Guiyang 551100, China)

**Abstract:** Cathode electrolyte interphase (CEI) film at the phase interface between cathode material and electrolyte can affect the high-temperature performance of Li-ion batteries. Commercial electrolyte containing LiPF<sub>6</sub> has poor thermal stability at high temperature, from which the CEI film formed is not stable enough, easily leading to battery failure. A high-temperature electrolyte is formulated by adding a lithium salt additive and a film-forming additive together into the electrolyte containing LiPF<sub>6</sub> and base solvent, and used in LiFePO<sub>4</sub>/Li half battery to study the impact of additives on the electrochemical performance of Li-ion batteries. Study results show that the initial Coulombic efficiency of the LiFePO<sub>4</sub>/Li half battery is 87.0% at 0.1 C at 50°C, which presents a capacity retention rate of 85.6% after 200 cycles at the voltage range of 2.3~4.3 V, and a discharge specific capacity of 137.9 mAh/g at 10 C. It is found through SEM and TEM analysis that the high-temperature electrolyte forms a uniform and dense CEI film at the electrode/electrolyte interface, which protects the cathode and prevents electrolyte from decomposition.

**Key words:** film-forming additives; lithium salt additives; LiFePO<sub>4</sub>; lithium ion battery; high-temperature electrochemical performance

高能量密度、长寿命和高安全性是锂离子电池在电动汽车领域商业化应用的前提条件<sup>[1]</sup>。以磷酸铁锂为正极的锂离子电池因能量密度高、工作电压高、寿命长等特点, 广泛应用于电动汽车、储能、家电以及军事等领域<sup>[2]</sup>。电解液作为电池的重要组成部分, 对电池的电化学性能起着至关重要的作用。锂离子电池常用的电解液有醚基电解液、碳酸酯基电解液等<sup>[3-5]</sup>, 其中碳酸酯基电解液可以在电池首圈充放电过程中在正极材料表面形成一层正极电解质界面膜(CEI膜), 不足的是碳酸酯基电解液在高

电压下易氧化分解产生气体, 引发电池鼓胀。并且在高电荷和电压状态下, 磷酸铁锂正极材料的过渡金属离子溶出加剧, 会导致电池阻抗增大、容量衰减<sup>[6-7]</sup>。另一方面, 有研究表明当电池工作温度超过 50°C 时, 电池的电化学性能显著恶化, 甚至由此引发安全问题<sup>[8-9]</sup>。因此, 抑制高温条件下电极和电解液界面之间的一系列副反应并保持界面稳定, 具有重要意义<sup>[10-12]</sup>。

研究表明, 采用成膜添加剂在电极表面构建稳定的界面保护膜是一种经济有效的方法<sup>[13]</sup>。向传

收稿日期: 2024-09-18; 修回日期: 2025-05-08

基金项目: 含氟电解质及电解液的关键技术开发与示范(黔科合战略找矿[2022]ZD006号); 贵州省教育厅自然科学项目(黔教技[2022]001号)

作者简介: 郭旗(1999-), 男, 硕士生, 研究方向为锂离子电池高镍正极材料的制备及电化学性能研究, 2680146839@qq.com; 李翠芹(1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为资源高效利用及能源材料, 通讯联系人, cqli@gzu.edu.cn。

统碳酸酯类电解液中加入阻燃或不燃特性的成膜添加剂能降低电解液的可燃性<sup>[14]</sup>,从而降低锂离子电池发生热失控的概率。成膜添加剂在高温下分解生成小分子物质,组成屏障覆盖在电极材料的表面,达到阻燃的效果<sup>[15-16]</sup>。例如 Jaumann 等<sup>[17]</sup>发现 FEC 和 VC 添加剂提高了纳米  $\text{HSiCl}_3$  负极锂离子电池的电化学性能,原因是该电解液在电极材料表面分解形成了一层富含无机物  $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的致密界面膜。 $\text{LiF}$  具有较高的离子电导率且具有较高的韧性,能在增强电化学性能的同时也加强界面膜的稳定性<sup>[18]</sup>。Liu 等<sup>[19]</sup>合成了一种基于  $\text{LiFSI}$  和  $\text{LiODFB}$  双盐的锂离子电池电解液,该电解液抑制了锂枝晶的生长,提高了  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  电池的长循环容量保持率和高倍率性能。

对于在电解液中加入成膜添加剂或锂盐添加剂提升锂离子电池电化学性能的研究较多,但对于在电解液中同时加入成膜添加剂和锂盐添加剂的研究较少。本研究创新地将锂盐添加剂和成膜添加剂同时加入碳酸酯基电解液中,它们的加入起到协同作用,可提高  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  电池在高温环境下的长循环容量保持率和高倍率性能。本研究还通过表征分析电极界面膜的成分组成,分析电解液添加剂对电池电化学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

锂金属片(电池级)、CR2032 型电池壳、铝箔、铜箔、PP 隔膜(电池级)、 $\text{LiFePO}_4$  正极极片均购于广东烛光新能源科技有限公司;碳酸乙烯酯(EC, 99.99%)、碳酸甲乙酯(EMC, 99.99%)、碳酸二甲酯(DMC, 99.99%)、六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ , 99.95%)、二氟草酸硼酸锂( $\text{LiODFB}$ , 99.99%)、双氟磺酰亚胺锂( $\text{LiFSI}$ , 99.8%)、碳酸亚乙烯酯(VC, 99.97%)、氟代碳酸乙烯酯(FEC, 99.97%),均外购。

在充满氩气的手套箱中配制一号电解液( $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  含量均低于 0.01 ppm),  $m(\text{EC}) : m(\text{EMC}) : m(\text{DMC}) : m(\text{LiPF}_6) = 90.5 : 91.5 : 618 : 175$ , 记为 NT-01; 二号电解液  $m(\text{EC}) : m(\text{EMC}) : m(\text{DMC}) : m(\text{LiPF}_6) : m(\text{VC}) : m(\text{FEC}) = 90.5 : 91.5 : 618 : 175 : 5 : 20$ , 记为 HT-01; 三号电解液  $m(\text{EC}) : m(\text{EMC}) : m(\text{DMC}) : m(\text{LiPF}_6) : m(\text{VC}) : m(\text{FEC}) : m(\text{LiODFB}) : m(\text{LiFSI}) = 90.5 : 91.5 : 618 : 165 : 5 : 20 : 7 : 3$ , 记为 HT-02。采用 831 库仑计分析电解液的含水量,其值在 0.1~1.0 ppm 范围内。

### 1.2 电池组装

#### 1.2.1 $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$ 电池的组装

将  $\text{LiFePO}_4$  极片切割成直径为 12 mm 的圆形极片,放入 80℃ 的真空烘箱干燥 12 h。然后以  $\text{LiFePO}_4$  极片为正极,以锂片为负极,分别使用配制的 3 种电解液组装成 2032 型纽扣电池。

#### 1.2.2 $\text{Li}|\text{Li}$ 和 $\text{Li}|\text{Al}$ 金属电池的组装

铝箔无需进一步纯化和处理即可用作对电极和参比电极。在线性伏安扫描测试(LSV 测试)之前,在金刚砂纸(#1200, 15 mm 粒度)上对铝箔抛光。抛光后,将铝箔在去离子水中清洗 10 min 以去除任何残留物。最后,在室温下使用干燥氮气流干燥铝箔,然后用作  $\text{Li}|\text{Al}$  金属电池中的工作电极。

### 1.3 电化学性能测试

对于  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  电池,使用 0.1 C (1 C = 170 mA/g) 电流激活,并分别在 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 C 和 0.5 C 下测定电池在常温(25℃)和高温(50℃)下,电压范围从 2.3 V 到 4.2 V 的倍率性能和 1 C 电流下的长循环性能。采用 CHI 760 E 电化学工作站在 0.01 Hz~100 kHz 的频率范围内对电池进行电化学阻抗谱(EIS)表征。

对于  $\text{Li}|\text{Li}$  对称金属电池,在室温和高温下将电池的电流密度设置为 1.0 mA/cm<sup>2</sup>,测试电池在 200 h 内电压的变化情况。

对于  $\text{Li}|\text{Al}$  金属电池,在 CHI 760 E 电化学工作站上记录线性伏安法(LSV)曲线,扫描速率为 0.1 mV/s,电压窗口为 2.0~7.0 V。

### 1.4 电池拆卸

为了观察循环后的极片,将不同电解液组装的循环后的锂离子半电池进行拆解。首先在拆解模具上将电池拆开,拆开后用镊子快速将极片放入 DMC 溶剂中浸泡 15 min,用 DMC 洗掉电极表面可能残留的锂盐,浸泡完毕后将极片捞出,放入真空烘箱中 12 h,待 DMC 自然挥发,得到循环后的极片。

### 1.5 材料表征

正极材料表面的形貌、尺寸和结构信息均由扫描电子显微镜(SEM, ZEISS GeminiSEM 300, 德国)和透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20, 美国)表征。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV, 日本)分析样品的晶体结构(扫描角度  $2\theta$  的范围为 5°至 90°)。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国)分析 CEI 膜的元素组成和化学状态信息,光谱在 15 kV 下使用单色 Al K $\alpha$  辐射进行测试,测试区域为 500  $\mu\text{m}$ ,测试能量为

1 486.60 eV。使用 Avantage 软件进行数据分析和定量,通过高斯/洛伦兹曲线的非线性最小二乘法对 C 1s、O 1s、F 1s 和 P 2p 元素的光谱进行拟合。

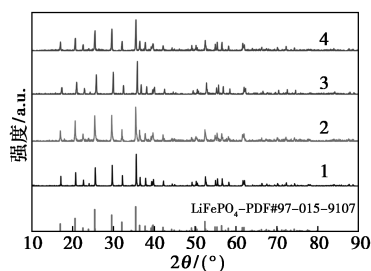
## 1.6 理论计算

根据前线分子轨道理论,分子的 HOMO 能量值越低,则越难失去电子,氧化性越强;分子的 LUMO 能量值越低,越容易得到电子,还原性越强<sup>[20]</sup>。采用 Gaussian09 程序包,在 B3LYP 水平上优化有机溶剂和添加剂的几何构型,采用 b3lyp/6-31+g(d) 为计算基组,计算基础溶剂 EC、EMC、DMC,锂盐添加剂 LiODFB、LiFSI 和成膜添加剂 VC、FEC 的 HOMO 能量和 LUMO 能量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环前后正极极片的 XRD 分析

图 1 为未循环  $\text{LiFePO}_4$  正极极片以及在 NT-01、HT-01 和 HT-02 电解液中循环后  $\text{LiFePO}_4$  极片的 XRD 图。从图中可以看出,4 种极片均有尖锐的衍射峰,比照标准卡片 ICSD-PDF,97-015-9107,均属于单一的橄榄石型晶体结构,而且图中没有明显的杂质峰,表明由 3 种电解液组装的锂离子电池在经过充放电循环之后正极极片都没有产生新的杂质相,依旧保持完整的橄榄石型晶体结构。这说明在  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  电池高温循环后正极极片的结构均未发生明显的破坏,电池的容量衰减不是由于正极极片的结构变化导致的。



1—循环前极片;2—NT-01;3—HT-01;4—HT-02

图 1 未循环极片和 3 种电解液循环后极片的 XRD 图

### 2.2 循环前后正极极片的界面分析

为了研究锂离子电池循环后  $\text{LiFePO}_4$  正极极片表面的界面情况,对循环后的极片进行扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 分析。图 2 为由不同电解液组装电池的  $\text{LiFePO}_4$  极片在高温 (50℃) 下循环前后的 SEM 表征结果。

为了更好地进行对比,首先对未循环的原始  $\text{LiFePO}_4$  极片表面进行了表征,如图 2(a)、2(e) 所

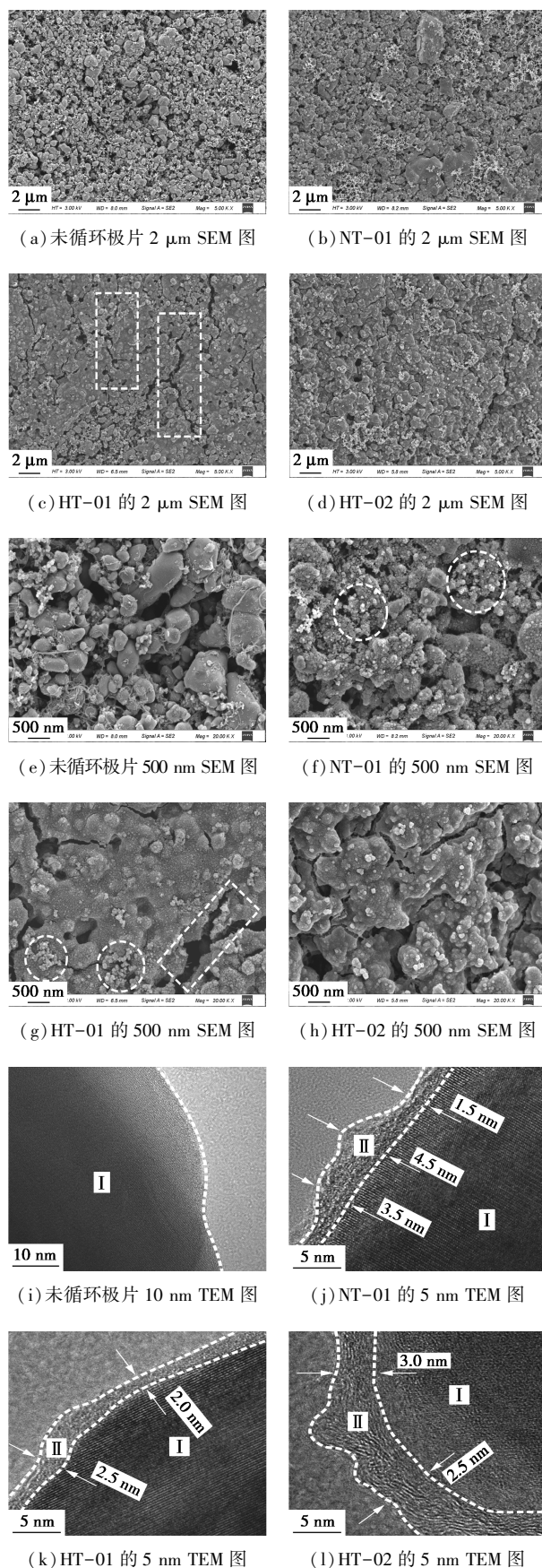


图 2 未循环极片和 3 种电解液循环后极片 SEM 图和 TEM 图

示,未循环极片表面上  $\text{LiFePO}_4$  和导电剂科琴黑均匀混合, $\text{LiFePO}_4$  颗粒表面干净光滑,从图 2(i)TEM 图像中观察未发现极片表面有界面膜的存在。图 2(b)和图 2(f)为 NT-01 电解液组装的锂离子半电池高温下循环 200 圈后极片表面的 SEM 图,与未循环  $\text{LiFePO}_4$  极片表面相比,经过 200 圈循环后的极片表面上  $\text{LiFePO}_4$  颗粒变得粗糙且产生了大量细小颗粒。通过图 2(j)TEM 图像放大观察可以看出,细小颗粒实际为极片表面不连续、厚度不均匀的 CEI 膜,其厚度约在 1.5~4.5 nm 之间。这说明在电池循环过程中,NT-01 电解液不能有效地在正极极片表面生成连续稳定、厚度均匀的 CEI 膜,不能很好地覆盖在极片表面,因此对正极极片的保护有限,不利于电池的长期循环。

图 2(c)和图 2(g)为添加 FEC 和 VC 的 HT-01 电解液组装的锂离子半电池高温下循环 200 圈后电极表面的 SEM 图。从图中可以看出极片表面有明显的 CEI 膜产生,并且均匀地覆盖在正极极片表面,但极片表面仍存在少量的细小颗粒,CEI 膜局部出现裂纹。图 2(k)TEM 图像放大观察可以看出,极片表面生成了均匀的 CEI 膜,膜厚度约在 3.0 nm 左右。通过与 NT-01 电解液循环后极片对比分析,可以判断 FEC 和 VC 的加入有效地改善了电池的电极/电解液界面,这主要是因为 FEC 和 VC 具有更低的氧化电位,会优先于基础溶剂分解,分解产物在正极极片表面形成一层更加致密的 CEI 膜,可以更好地阻挡正极极片材料与电解液的接触,从而有效阻止电解液与电极材料之间的电化学反应,提升电池的循环性能。但裂纹的存在说明,虽然 FEC 和 VC 加入有效地促进了正极极片表面 CEI 膜的生成,但 CEI 膜的强度仍然有一定限度,在长期循环之后会发生破裂。这种破裂的 CEI 膜会使正极极片暴露出更多的活性位点,导致正极极片与电解液之间发生副反应和电解液的氧化分解,从而导致电池的电化学性能下降。

图 2(d)和图 2(h)为添加了 FEC、VC 和 LiODFB、LiFSI 的 HT-02 电解液组装的锂离子半电池高温下循环 200 圈后正极极片表面的 SEM 图,从图中可以看出,在加入了 LiODFB 和 LiFSI 的电解液中,正极极片表面形成了一层致密的 CEI 膜,其表面完全没有细小颗粒,CEI 膜也未出现裂纹。从 HT-02 电解液循环后极片的 TEM 图像中观察到 CEI 膜更加致密,其厚度约在 3.5 nm 左右,如图 2 所示。CEI 膜的稳定性得到改善,这是由于 LiODFB 和

LiFSI 的存在,它们发生分解产生 LiF,在正极极片表面成膜时不断嵌入 CEI 膜中,而 LiF 具有较低的电导率和较高的离子电导率,因此富含 LiF 的 CEI 膜能够有效阻挡电子的穿透以及促进  $\text{Li}^+$  的快速扩散,从而减少正极极片与电解液之间的副反应,使得 CEI 膜在一个长期的循环过程中也能保持较好的结构完整性。

### 2.3 循环后正极极片的 XPS 分析

为了研究  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  电池在循环过程中  $\text{LiFePO}_4$  正极极片表面上形成的 CEI 膜的组分,对 3 种电解液循环后的  $\text{LiFePO}_4$  极片进行了 XPS 分析,结果如图 3 所示。

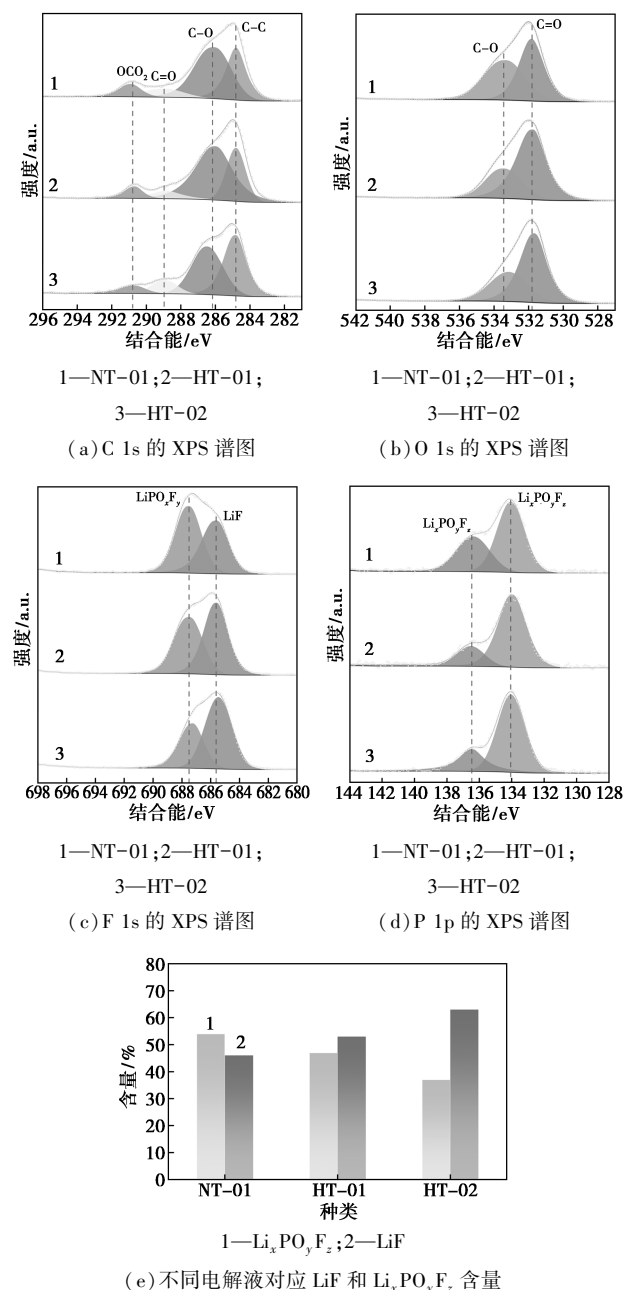


图 3 3 种电解液循环后正极极片的 XPS 图

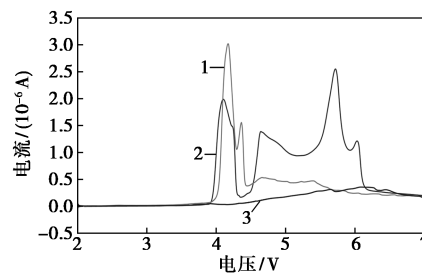
对于 C 1s 峰, 对其拟合分峰后发现共有 4 个峰出现, 包括正极极片中导电剂科琴黑的 C—C 键 (284.8 eV) 和由电解液中有有机成分发生氧化分解产生的有机物 C—O 键 (286.6 eV)、C=O 键 (288.6 eV) 和烷基碳酸酯 (ROCO<sub>3</sub>) 类物质 (290.0 eV)。如图 3(a), 通过对比 3 种电解液循环后极片的 C 1s 图谱可以看出, 在添加 FEC 和 VC 后, HT-01 和 HT-02 电解液循环后极片中 C—C 键的特征峰强度明显低于 NT-01 电解液循环后极片中 C—C 键的特征峰强度, 可以说明 FEC 和 VC 的加入促进了正极极片表面 CEI 膜的形成。形成的 CEI 膜覆盖在极片表面, 从而弱化了 C—C 特征峰的强度, 这也与 SEM 分析结果一致。此外, 在电解液添加 FEC 和 VC 后, 循环后极片的 C=O 键特征峰强度低于未添加这 2 种添加剂电解液中循环后极片的。在图 3(b) 的 O 1s 图谱中 C—O 键的结果与图 3(a) 的结果相呼应, 在添加 FEC 和 VC 后, 循环后极片的 C—O 键特征峰强度也低于未添加这 2 种添加剂电解液中循环后极片的。这说明在锂离子电池循环过程中, 电解液添加 FEC 和 VC 形成的 CEI 膜可以减缓电解液的氧化分解, 使正极极片表面覆盖的电解液分解产物变少, 从而维持了电池的循环稳定性。

如图 3(c)、(d) 所示, LiF (685.6 eV)、Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>F<sub>z</sub> (136.6 eV) 和 Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> (134.0 eV) 是由 LiPF<sub>6</sub> 水解生成的。如图 3(e) 所示, 通过对比 3 种电解液循环后极片的 F 1s 图谱可以看出, 在 HT-02 电解液中循环后极片中的 LiF (685.6 eV) 特征峰最强, 在含氟小分子物质里含量达到了 63%, 而在 HT-01 和 NT-01 电解液中循环后极片的 LiF 的特征峰强度均弱于 HT-02 电解液中循环后极片的 LiF 特征峰强度, 在含氟小分子物质里 LiF 含量分别为 53% 和 46%。又从 3 种电解液循环后极片的 P 2p 图谱可知, Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>F<sub>z</sub> 和 Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> 的含量却在 HT-02 中最少, 说明锂盐 LiODFB 和 LiFSI 的加入减少了 LiPF<sub>6</sub> 的分解。锂盐 LiODFB 和 LiFSI 优先于 LiPF<sub>6</sub> 分解且生成更多的 LiF, 从而使得 CEI 膜中的 LiF 含量提高, 而 LiF 较低的电子电导率和较高的离子电导率, 可降低电解液中电子的传输和促进锂离子的有效传输, 从而减少正极极片和电解液界面处的副反应, 使得 CEI 膜保持长期的结构稳定, 提升电池的电化学性能。

#### 2.4 NT-01、HT-01 和 HT-02 电化学性能分析

以 NT-01、HT-01 和 HT-02 电解液组装 Li|Al 金属电池, 测试电池的 LSV 曲线, 来评估电解液的

氧化稳定性, 结果见图 4。



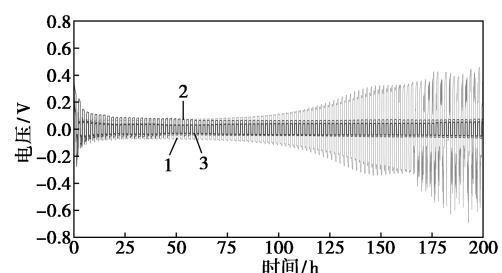
1—NT-01; 2—HT-01; 3—HT-02

图 4 Li|Al 电池的 LSV 曲线

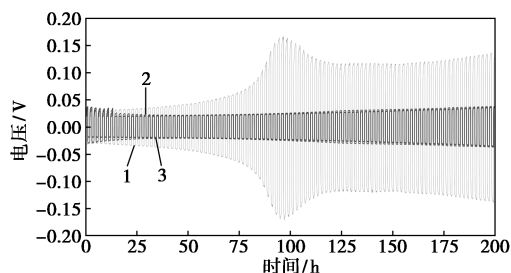
由图 4 可知, NT-01 和 HT-01 显示出比 HT-02 较差的抗氧化稳定性。

NT-01 在约 4.0 V 处出现了 1 个氧化峰, 这主要是因为碳酸酯基电解液溶剂 DMC、EMC 和 EC 在高电压下易发生氧化分解。HT-01 在约 4.0 V 处也出现了 1 个氧化峰, 但氧化峰的峰值低于 NT-01 的峰值, 这表明添加剂 FEC 和 VC 的加入可以有效增强电解液的抗氧化性。由分子前线轨道理论可知, FEC 相对于基础溶剂具有更高的氧化电位, VC 具有更低的氧化电位。因此在电池的循环过程中 VC 优先于基础溶剂分解起到保护基础溶剂的作用, 而 FEC 起到了增强溶剂整体抗氧化性的作用, 从而有效地减缓了溶剂的氧化分解。但由 HT-01 的 LSV 曲线中可知, 在约 4.5 V 处电解液出现了新的氧化峰, 这说明虽然添加剂 FEC 的加入可以有效减缓溶剂的氧化分解, 但 FEC 自身的抗氧化性也有一定限度, 在电压过高时它会发生氧化分解, 从而起不到稳定电解液溶剂抗氧化的作用。在 HT-02 的 LSV 曲线中, 未出现较大的氧化峰, 电解液溶剂氧化变得缓慢。相比于 HT-01, HT-02 中多加入了锂盐 LiODFB 和 LiFSI, 可以有效地钝化电极 (Al 极片), 在电极表面形成一层稳定的钝化膜, 从而抑制电解液溶剂在高电压条件下的持续氧化分解。这些结果表明, 加入的成膜添加剂 FEC 和 VC 可以优先于基础溶剂分解, 从而有效地保护基础溶剂, 减缓溶剂的氧化分解; 而锂盐添加剂 LiODFB 和 LiFSI 能够钝化电极; 两者协同作用, 有效地提高了电解液在高电压下的稳定性。

以 NT-01、HT-01 和 HT-02 电解液组装 Li|Li 对称金属电池, 将电池在 25℃ 的室温和 50℃ 的高温下, 以 1 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度和 1 mAh/cm<sup>2</sup> 的面积容量循环 200 h, 考察不同电解液对锂阳电压变化和界面性能的影响, 结果见图 5。



(a) 在 25°C 下锂对称电池循环图



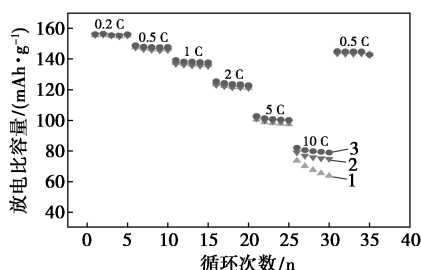
(b) 在 50°C 下锂对称电池循环图

1—NT-01; 2—HT-01; 3—HT-02

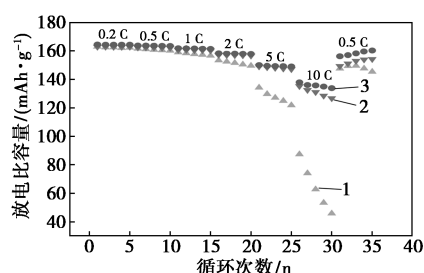
图 5 3 种电解液组装的 Li|Li 电池的循环性能

由图 5 可知,当 NT-01 电解液组装的 Li|Li 对称金属电池在 25°C 和 50°C 下循环时,在锂的镀覆和剥离过程中,电池在 25°C 下循环到 100 h(50°C 下循环到 50 h)之后,电解液变得不稳定,电压变化开始加剧直到电池失效。相比之下,在 HT-01 和 HT-02 电解液中,加入的 FEC 和 VC 在电极表面形成了稳定的电极-电解质界面膜,从而使得电池表现出更小的电压波动范围和更长的循环寿命。在 HT-02 电解液中,又因加入的锂盐 LiODFB 和 LiFSI 有效地钝化了电极表面,使得在 HT-02 电解液中,锂在电极表面可以更好地镀覆和剥离。

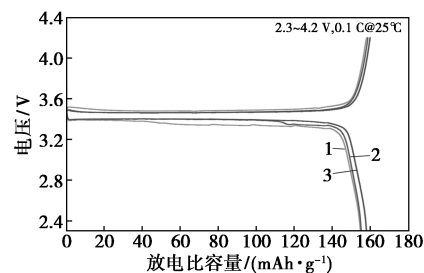
为了论证成膜添加剂和锂盐添加剂的优势,分别以 NT-01、HT-01 和 HT-02 为电解液, LiFePO<sub>4</sub> 极片为正极, 锂片为负极, 组装 LiFePO<sub>4</sub> | Li 电池。在 25°C 和 50°C 下,对于起始电压为 2.3 V、截止电压为 4.2 V 的半电池,先以 0.1 C(1 C=170 mA/g) 电流激活电池,然后再进行 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 C 和 0.5 C 倍率循环测试,获得了倍率性能和首圈充放电曲线,结果见图 6。



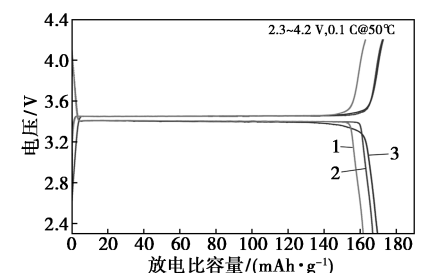
(a) 25°C 下倍率性能图



(b) 50°C 下倍率性能图



(c) 25°C 下首圈充放电曲线



(d) 50°C 下首圈充放电曲线

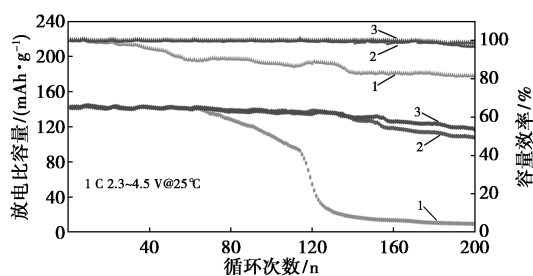
1—NT-01; 2—HT-01; 3—HT-02

图 6 3 种电解液组装的 LiFePO<sub>4</sub> | Li 半电池的倍率性能和首圈充放电曲线图

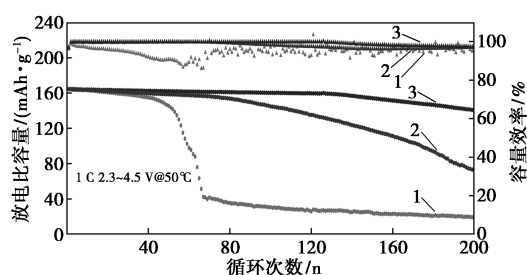
如图 6(a)、(b) 所示,添加了成膜剂 FEC、VC 和锂盐 LiODFB、LiFSI 的电池表现出更好的倍率性能,尤其是随着倍率的增大,3 种电池放电容量的差异逐渐明显。在 10 C 倍率下,电解液(HT-02)中添加了成膜添加剂 FEC、VC 和锂盐 LiODFB、LiFSI 的电池在 25°C 和 50°C 下可以分别放出 82.1 mAh/g 和 137.9 mAh/g 的比容量,相对于理论容量仅有 51.7% 和 18.8% 的低衰减率。电解液(HT-01)中只加入成膜剂 FEC 和 VC 的电池在 25°C 和 50°C 下分别可以放出 74.8 mAh/g 和 126.7 mAh/g 的比容量,相对于理论容量仅有 56.0% 和 25.4% 的低衰减率。而电解液(NT-01)中未加入成膜添加剂和锂盐的电池在 25°C 和 50°C 下仅分别放出 63.9 mAh/g 和 45.9 mAh/g 的比容量,相对于理论容量的衰减率高达 62.4% 和 73.0%。由图 6(c)、(d) 可知,在 25°C 和 50°C 的循环温度下,电解液中添加了成膜剂 FEC、VC 和锂盐 LiODFB、LiFSI 的电池表现出更好

的初始库仑效率(ICE)。HT-02 电解液组装的电池在 0.1 C 电流密度下、在 25℃ 和 50℃ 下 ICE 分别为 87.0% 和 96.5%, HT-01 电解液组装的电池分别为 83.0% 和 95.2%, 而 NT-01 电解液组装的电池仅为 72.0% 和 90.2%。HT-02 电解液组装的电池具有较高的 ICE 可能由于其稳定的界面, 成膜添加剂和锂盐添加剂的加入在  $\text{LiFePO}_4$  极片表面上生成了一层均匀致密且富含 LiF 的 CEI 膜, 防止了  $\text{LiFePO}_4$  和电解质副产物 HF 之间的进一步副反应。CEI 膜中富含的 LiF, 有效降低了电荷转移电阻, 提升了锂离子迁移动力学, 促进了  $\text{Li}^+$  在高电流密度下的扩散和传播, 从而使得电池在高温、大倍率的环境下也能保持良好的电化学性能。

为了进一步论证成膜添加剂和锂盐添加剂的优势, 分别以 NT-01、HT-01 和 HT-02 为电解液,  $\text{LiFePO}_4$  极片为正极, 锂片为负极, 组装  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  电池, 在 25℃ 和 50℃、起始电压为 2.3 V 和截止电压为 4.2 V 的半电池中进行长循环测试, 获得了长循环性能, 结果见图 7。



(a) 25℃ 下长循环性能图



(b) 50℃ 下长循环性能图

1—NT-01; 2—HT-01; 3—HT-02

图 7 3 种电解液组装的  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  半电池的长循环性能

结果表明, 电解液中含有添加剂 FEC、VC 和 LiODFB 和 LiFSI 的电池表现出优异的长循环稳定性, 电解液中只含添加剂 FEC 和 VC 的电池次之。具体地, HT-02 电解液电池在 25℃ 和 50℃ 下循环 200 圈后的容量保持率可以达到 80.7% 和 85.6%, HT-01 电解液电池为 75.2% 和 44.1%, 而 NT-01

电解液电池仅为 6.6% 和 11.7%。电池的可逆容量降低, 是由于在电池长期循环过程中电极表面界面膜阻抗增大所引起的, 这也可以由后续的阻抗测试结果来进一步证实。值得注意的是, 在添加 FEC 和 VC 后, 电池在常温下的电化学性能得到明显的提升, 说明成膜剂的加入有效提高了  $\text{LiFePO}_4$  极片表面 CEI 膜的稳定性。从 3 种电解液的高温长循环性能可以看出, 仅加入成膜添加剂的电池在高温情况下的长循环性能也并不是很理想。而在继续加入锂盐 LiODFB 和 LiFSI 之后, 电池在常、高温下的长循环性能得到了明显的提升, 说明在 FEC、VC、LiODFB 和 LiFSI 的共同作用下,  $\text{LiFePO}_4$  极片表面 CEI 膜界面稳定性得到了有效的改善。并且因为 LiODFB 和 LiFSI 优先于  $\text{LiPF}_6$  分解, CEI 膜中的 LiF 含量大幅增加。因 LiF 具有较低的电导率和较高的离子电导率, 使得在正极界面处的副反应减少, 所以 CEI 膜可以在常、高温下都能保持界面稳定性和结构完整性且具有低界面阻抗, 能促进锂离子传输扩散以及实现保护极片不被电解液腐蚀的效果。

图 8 是以 NT-01、HT-01 和 HT-02 为电解液的电池在长循环后的拆开图, 以观察其内部结构。结果发现, 3 种电池在长循环之后, 在 NT-01 中  $\text{LiFePO}_4$  极片变黑, 隔膜腐蚀严重; HT-01 中的  $\text{LiFePO}_4$  极片和隔膜的腐蚀情况较为轻微; HT-02 中的  $\text{LiFePO}_4$  极片和隔膜保存得更加完整, 无明显变化。可见 HT-02 电解液在经历高温长循环后依然能保持稳定, NT-01 电解液在循环过程中分解程度比较大, 产生的 HF 和小分子有机物较多, 导致正极极片和隔膜腐蚀严重, 从而造成电池的电化学性能下降。

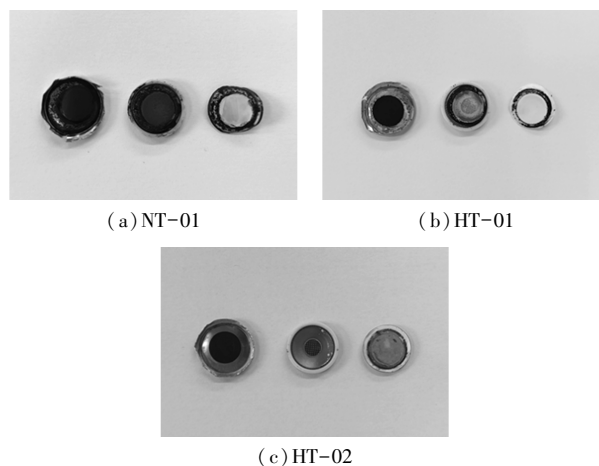
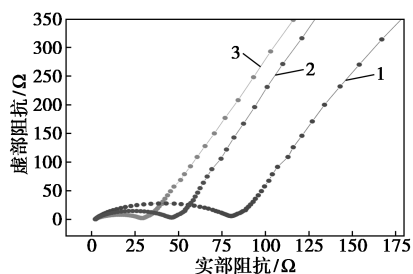
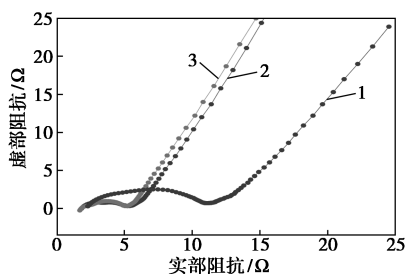


图 8 3 种电解液高温长循环之后电池拆开示意图

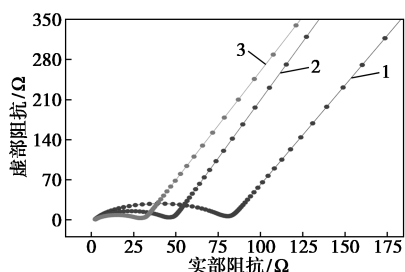
图 9 为分别以 NT-01、HT-01 和 HT-02 为电解液, LiFePO<sub>4</sub> 极片为正极, 锂片为负极, 组装的 LiFePO<sub>4</sub>/Li 电池的交流阻抗 (EIS) 图谱及相应的等效电路。



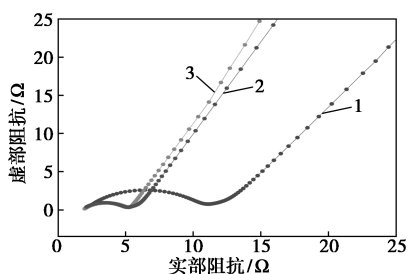
1—NT-01; 2—HT-01; 3—HT-02  
(a) 未循环前阻抗



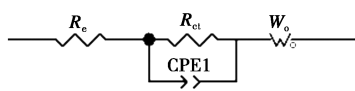
1—NT-01; 2—HT-01; 3—HT-02  
(b) 未循环后阻抗图



1—NT-01; 2—HT-01; 3—HT-02  
(c) 未循环前阻抗拟合图



1—NT-01; 2—HT-01; 3—HT-02  
(d) 未循环前阻抗拟合图



(e) 等效电路图

图 9 NT-01、HT-01、HT-02 电池的 EIS 阻抗图及拟合电路图

EIS 阻抗图谱由 3 部分组成, 高频区与 X 轴交点部分是电池的欧姆内阻 ( $R_e$ ), 主要由电解质和电极材料引起; 中频区的半圆表示电荷转移阻抗 ( $R_{ct}$ ),  $R_{ct}$  与电子的传导性有关; 低频区线性尾部区域代表  $Li^+$  在电极中扩散的 Warburg 阻抗<sup>[21]</sup>。

拟合等效电路所得参数列于表 1。从结果中可以看出, HT-02 组装电池的欧姆内阻和电荷转移电阻在循环前后较 NT-01 和 HT-01 都小。这主要源于成膜添加剂和锂盐添加剂在 LiFePO<sub>4</sub> 极片表面形成的富含 LiF 的 CEI 膜, 提高了材料的离子电导率, 减小了电荷在传递过程中受到的阻力, 加快了锂离子的传输。

表 1 NT-01、HT-01 和 HT-02 电池在 2.3~4.2 V 电压下循环前和 50℃ 循环后的 EIS 拟合值

| 循环前   | $R_e/\Omega$ | $R_{ct}/\Omega$ | 循环后          |                 |       |
|-------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|-------|
|       |              |                 | $R_e/\Omega$ | $R_{ct}/\Omega$ |       |
| NT-01 | 2.004        | 73.56           | NT-01        | 2.044           | 8.341 |
| HT-01 | 1.924        | 40.65           | HT-01        | 1.865           | 3.436 |
| HT-02 | 1.874        | 24.92           | HT-02        | 1.815           | 3.099 |

### 2.5 溶剂的 HOMO 和 LUMO 能量值

图 10 和表 2 给出了 FEC、VC 及溶剂等 5 种成分的 HOMO 能量和 LUMO 能量。其中 FEC 的 HOMO 能量值 (-10.51 eV) 较溶剂都低, 说明在电解液中 FEC 的氧化电位更高, 其耐高温高压性会更好。VC 的 LUMO 能量值 (1.26 eV) 较其他溶剂都低, 说明 VC 在电池放电时会优先分解, 并在 LiFePO<sub>4</sub> 极片表

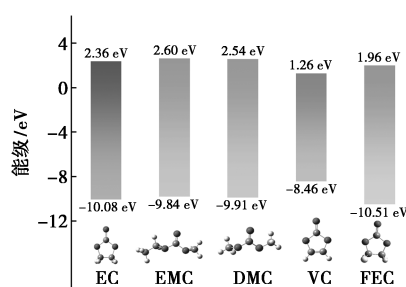


图 10 电解液溶剂及添加剂的分子结构图

表 2 溶剂 (EC、EMC、DMC) 和添加剂 (VC、FEC) 的 HOMO 能量和 LUMO 能量

| 溶剂  | HOMO 能量/eV | LUMO 能量/eV |
|-----|------------|------------|
| EC  | -10.08     | 2.36       |
| EMC | -9.84      | 2.60       |
| DMC | -9.91      | 2.54       |
| VC  | -8.46      | 1.26       |
| FEC | -10.51     | 1.96       |

面形成一层稳定的电解质界面膜。

由图 11 和表 3 可以看出, 锂盐 LiODFB 和 LiFSI 两者相对于 LiPF<sub>6</sub> 具有更低的 LUMO 能量值和更高的 HOMO 值。LiODFB 和 LiFSI 会优先于 LiPF<sub>6</sub> 在正极侧发生还原反应, 从而在 LiFePO<sub>4</sub> 极片表面形成一层富含 LiF 的 CEI 膜, 提高锂离子的传输速率, 减少电解液在极片表面的氧化反应。所形成的 CEI 膜稳定致密, 减小了电池在循环过程中的交流阻抗, 提高了电池的循环性能。

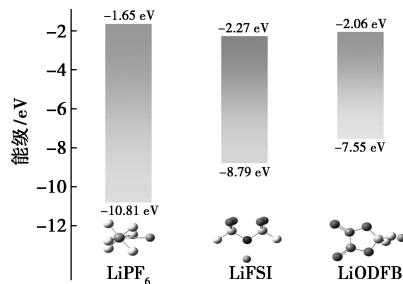


图 11 3 种锂盐的 HOMO 能量和 LUMO 能量及分子结构图

表 3 3 种锂盐的 HOMO 能量和 LUMO 能量

| 溶剂                | HOMO 能量/eV | LUMO 能量/eV |
|-------------------|------------|------------|
| LiPF <sub>6</sub> | -10.81     | -1.65      |
| LiFSI             | -8.79      | -2.27      |
| LiODFB            | -7.55      | -2.06      |

### 3 结论

本研究在含有 LiPF<sub>6</sub> 和基础溶剂的电解液中加入锂盐添加剂 LiODFB、LiFSI 和成膜添加剂 FEC、VC, 配制成高温电解液, 研究了在 50℃ 的高温环境下, 电解液对 LiFePO<sub>4</sub>|Li 电池的电化学性能影响, 并分析成膜添加剂和锂盐添加剂对 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料表面形成 CEI 膜的影响。研究发现, 高温电解液电池在 50℃ 下、2.3 V 至 4.3 V 的电压范围内循环 200 次后, 1 C 的电流密度下保持率从电解液未加添加剂的 11.7% 提升到了 85.6%; 在 10 C 的电流密度下, 放电比容量达到了 137.9 mAh/g, 说明高温电解液对 LiFePO<sub>4</sub>|Li 电池的高温电化学性能有显著的提升。分析结果表明, 源于高温电解液中成膜添加剂和锂盐添加剂的加入, 在 LiFePO<sub>4</sub> 正极极片表面形成了一层富含 LiF 的致密 CEI 膜, 其存在有效隔绝了电解液副产物 HF 对正极极片的腐蚀, 从而提高了电池在高温下的电化学性能。

### 参考文献

- [1] 姜华伟, 刘亚飞, 陈彦彬, 等. 锂离子电池三元正极材料研究及应用进展[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(10): 2205-2211.
- [2] 冯晓晗, 孙杰, 何健豪, 等. 磷酸铁锂正极材料改性研究进展[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(2): 467-486.
- [3] Pham H Q, Lee H Y, Hwang E H, et al. Non-flammable organic liquid electrolyte for high-safety and high-energy density Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 404: 13-19.
- [4] Li Y, Liu X, Wang L, et al. Thermal runaway mechanism of lithium-ion battery with LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode materials[J]. Nano Energy, 2021, 85: 105878.
- [5] Khan F M N U, Rasul M G, Sayem A S M, et al. Design and optimization of lithium-ion battery as an efficient energy storage device for electric vehicles: A comprehensive review[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 71: 108033.
- [6] Chen M, Mei J, Wang S, et al. Comparative studies on the combustion characters of the lithium-ion battery electrolytes with composite flame-retardant additives[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 47: 103642.
- [7] Liu J D, Hu X H, Qi S H, et al. Research progress in failure mechanisms and electrolyte modification of high-voltage nickel-rich layered oxide-based lithium metal batteries[J]. InfoMat, 2024, 6(2).
- [8] Wan S, Ma W T, Wang Y T, et al. Electrolytes design for extending the temperature adaptability of lithium-ion batteries: From fundamentals to strategies[J]. Advanced Materials, 2024, 36(21): e2311912.
- [9] Li Q Y, Jiao S H, Luo L L, et al. Wide-temperature electrolytes for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(22): 18826-18835.
- [10] Zhang G G, Wei X Z, Chen S Q, et al. Research on the impact of high-temperature aging on the thermal safety of lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 87: 378-389.
- [11] Chen L, Lu J H, Wang Y B, et al. Double-salt electrolyte for Li-ion batteries operated at elevated temperatures[J]. Energy Storage Materials, 2022, 49: 493-501.
- [12] Moon H, Nam H, Kim M P, et al. Elastic interfacial layer enabled the high-temperature performance of lithium-ion batteries via utilization of synthetic fluorosulfate additive[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(29).
- [13] Zhang E L, Tian H J, Li M, et al. Multifunctional electrolyte additive for realizing high-temperature and high-voltage lithium metal batteries[J]. Chemical Communications, 2023, 59(71): 10640-10643.
- [14] Zhang L H, Min F Q, Luo Y, et al. Practical 4.4 V Li||NCM811 batteries enabled by a thermal stable and HF free carbonate-based electrolyte[J]. Nano Energy, 2022, 96: 107122.
- [15] Gu Y, Fang S, Yang G L, et al. A non-flammable electrolyte for long-life lithium ion batteries operating over a wide-temperature range[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(27): 15363-15372.

(下转第 166 页)

- 5761–5765.
- [5] Alvarado-Ramírez L, Machorro-García G, López-Legarrea A, *et al.* Metal-organic frameworks for enzyme immobilization and nanozymes: A laccase-focused review[J]. *Biotechnology Advances*, 2024, 70: 108299.
- [6] 徐冉, 李智慧, 吴一楠, 等. 金属有机骨架材料固定化酶的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(S2): 285–293.
- [7] Nadar S S, Vaidya L, Rathod V K. Enzyme embedding metal-organic framework (Enzyme-MOF): de novo immobilization method[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 149: 861–876.
- [8] Mehta J, Dhaka S, Bhardwaj N, *et al.* Application of an enzyme encapsulated metal-organic framework composite for convenient sensing and degradation of methyl parathion[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 290: 267–274.
- [9] Gong C, Chen J, Shen Y, *et al.* Microperoxidase-11/metal-organic framework/macroporous carbon for detecting hydrogen peroxide[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(83): 79798–79804.
- [10] Shieh F K, Wang S C, Yen C I, *et al.* Imparting functionality to biocatalysts via embedding enzymes into nanoporous materials by a de novo approach: Size-selective sheltering of catalase in metal-organic framework microcrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(13): 4276–4279.
- [11] Ofoedu C E, You L, Osuji C M, *et al.* Hydrogen peroxide effects on natural-sourced polysaccharides: Free radical formation/production, degradation process, and reaction mechanism—A critical synopsis[J]. *Foods*, 2021, 10(4): 699.
- [12] Jing Y, Li J, Zhang X, *et al.* Catalase-integrated metal-organic framework with synergetic catalytic activity for colorimetric sensing[J]. *Environmental Research*, 2022, 207: 112147.
- [13] Grigoras A G. Catalase immobilization—A review[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, 117: 1–20.
- [14] 徐娟, 常雁红, 罗晖. 过氧化氢酶的研究和固定化及其应用进展[J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(34): 12035–12038.
- [15] Liao F S, Lo W S, Hsu Y S, *et al.* Shielding against unfolding by embedding enzymes in metal-organic frameworks via a de novo approach[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(19): 6530–6533.
- [16] Sun M, Zhong Z, Wang Y, *et al.* Dual functional lanthanide-MOF probes composites based on hydroxyapatite nanowires as fluorescent sensor for detection of ascorbic acid[J]. *Microchimica Acta*, 2023, 190: 89–98.
- [17] Sun M, Zhang L, Xu S, *et al.* Carbon dots-decorated hydroxyapatite nanowires-lanthanide metal-organic framework composites as fluorescent sensors for detection of dopamine[J]. *Analyst*, 2022, 147(5): 947–955.
- [18] Ou P, Wolff S P. A discontinuous method for catalase determination at ‘near physiological’ concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and its application to the study of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fluxes within cells[J]. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 1996, 31(1/2): 59–67.
- [19] Roberts J G, Voinov M A, Schmidt A C, *et al.* The hydroxyl radical is a critical intermediate in the voltammetric detection of hydrogen peroxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2516–2519.
- [20] Elkhanoufi S, Stefania R, Alberti D, *et al.* Highly sensitive “Off/On” EPR probes to monitor enzymatic activity[J]. *Chemistry*, 2022, 28(17).
- [21] 郑榕萍, 潘铁英, 史新梅, 等. 标准曲线法测定煤中自由基含量[J]. *波谱学杂志*, 2011, 28(2): 259–264.
- [22] Du Y, Gao J, Zhou L, *et al.* MOF-based nanotubes to hollow nanospheres through protein-induced soft-templating pathways[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(6): 1801684.
- [23] 陈爽, 宋娜, 廖学品, 等. 以 Fe(III) 改性胶原纤维为载体固定过氧化氢酶[J]. *生物工程学报*, 2011, 27(7): 1076–1081.
- [24] Wei T H, Wu S H, Huang Y D, *et al.* Rapid mechanochemical encapsulation of biocatalysts into robust metal-organic frameworks[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5002.
- [25] Wang Z, Liu Y, Li J, *et al.* Efficient immobilization of enzymes on amino functionalized MIL-125-NH<sub>2</sub> metal organic framework[J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2022, 27(1): 135–144.
- [26] 陈佳琳, 刘刚, 孙梦梦, 等. 固载过氧化氢酶微球清除家庭漂白后残留过氧化氢的研究[J]. *日用化学工业*, 2021, 51(11): 1045–1051.
- [27] 柯尊柱, 张朝晖, 陈小龙. 一种嗜热嗜碱过氧化氢酶的分选纯化和固定化[J]. *化工学报*, 2011, 62(10): 2885–2892. ■
- (上接第 159 页)
- [16] Quan Y Z, Liu Q S, Liu M C, *et al.* Flame-retardant oligomeric electrolyte additive for self-extinguishing and highly-stable lithium-ion batteries: Beyond small molecules[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 84: 374–384.
- [17] Jaumann T, Balach J, Langklotz U, *et al.* Lifetime vs. rate capability: Understanding the role of FEC and VC in high-energy Li-ion batteries with nano-silicon anodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 6: 26–35.
- [18] Han Y Y, Fang R Y, Lu C W, *et al.* LiF-rich interfacial protective layer enables air-stable lithium metal anodes for dendrite-free lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(26): 31543–31551.
- [19] Liu X Y, Shen C, Gao N, *et al.* Concentrated electrolytes based on dual salts of LiFSI and LiODFB for lithium-metal battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 289: 422–427.
- [20] 徐东伟. 环状磺酸酯基电解液添加剂在锂离子电池中的反应及机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2024.
- [21] Liu Y, Qi C, Cai D D, *et al.* TaC-modified LiFePO<sub>4</sub>/C composite as cathode material for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2023, 29(6): 2191–2198. ■