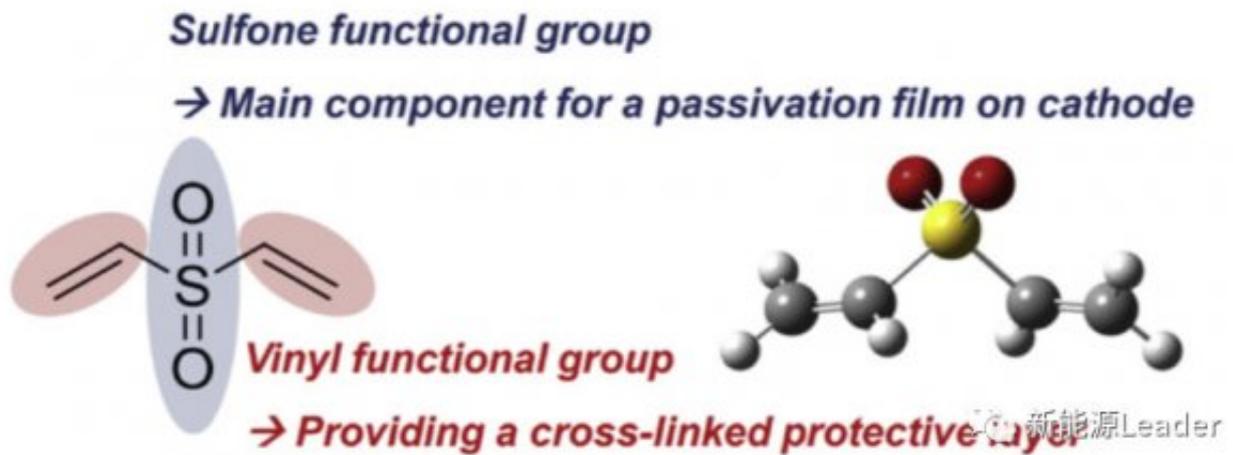


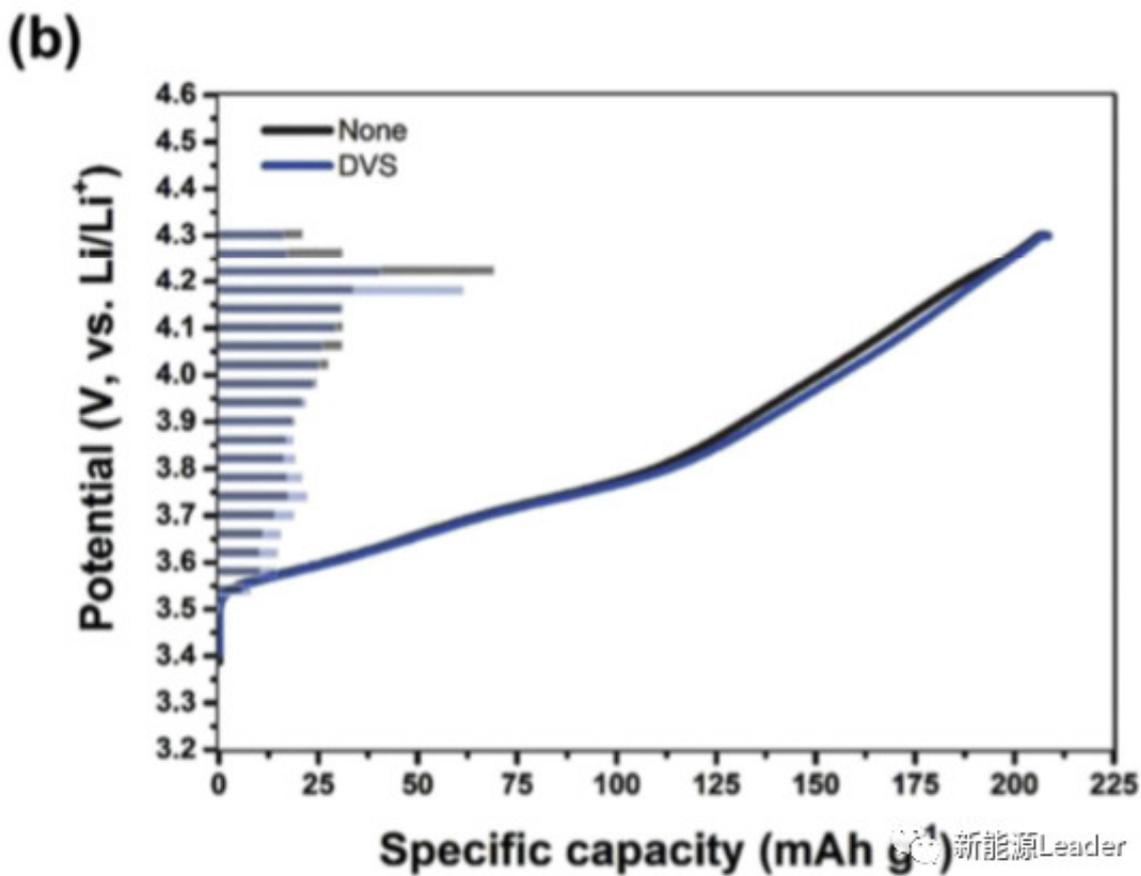
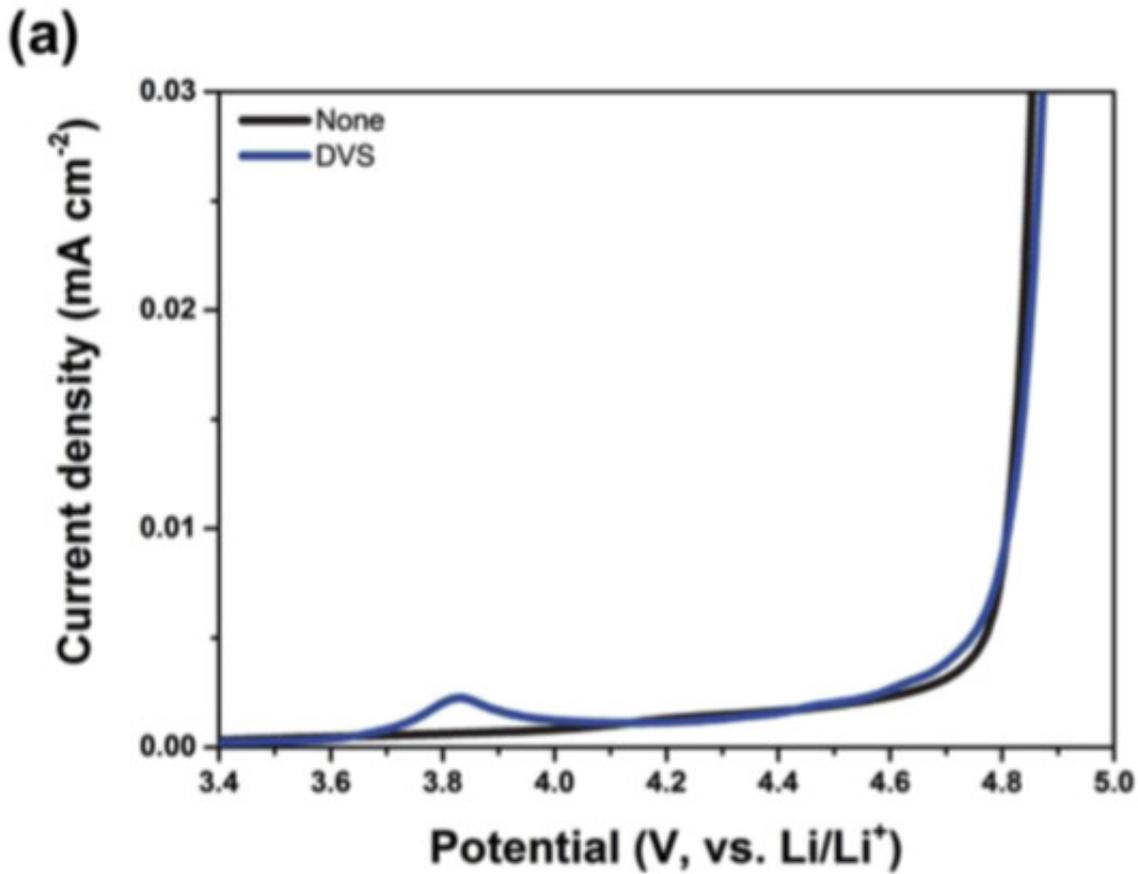
多功能电解液添加剂改善高镍正极材料界面稳定性

随着锂离子电池能量密度的不断提升，高镍正极材料的应用也变得日益普遍，更高的镍含量在带来更高的容量的同时，也导致正极材料表面的氧化性显著增加，引起界面稳定性降低，不但导致电池的可逆容量的衰减，也会导致电池阻抗增加，引起电池性能衰减。

为了改善高Ni材料的界面稳定性，表面包覆和电解液添加剂都是常用的方法，通过在正极表面形成一层惰性层的方法，抑制电解液在正极材料表面的氧化分解。近日，韩国电子技术研究院的Taeun Yim（第一作者）、Ji-Sang Yu（通讯作者）和东国大学的Young-Kyu Han（通讯作者）等人研究发现在电解液中添加二乙烯基砜（DVS）后能够有效的提升高镍正极材料（NCM721）的界面稳定性，改善高镍材料在高温下的循环稳定性。

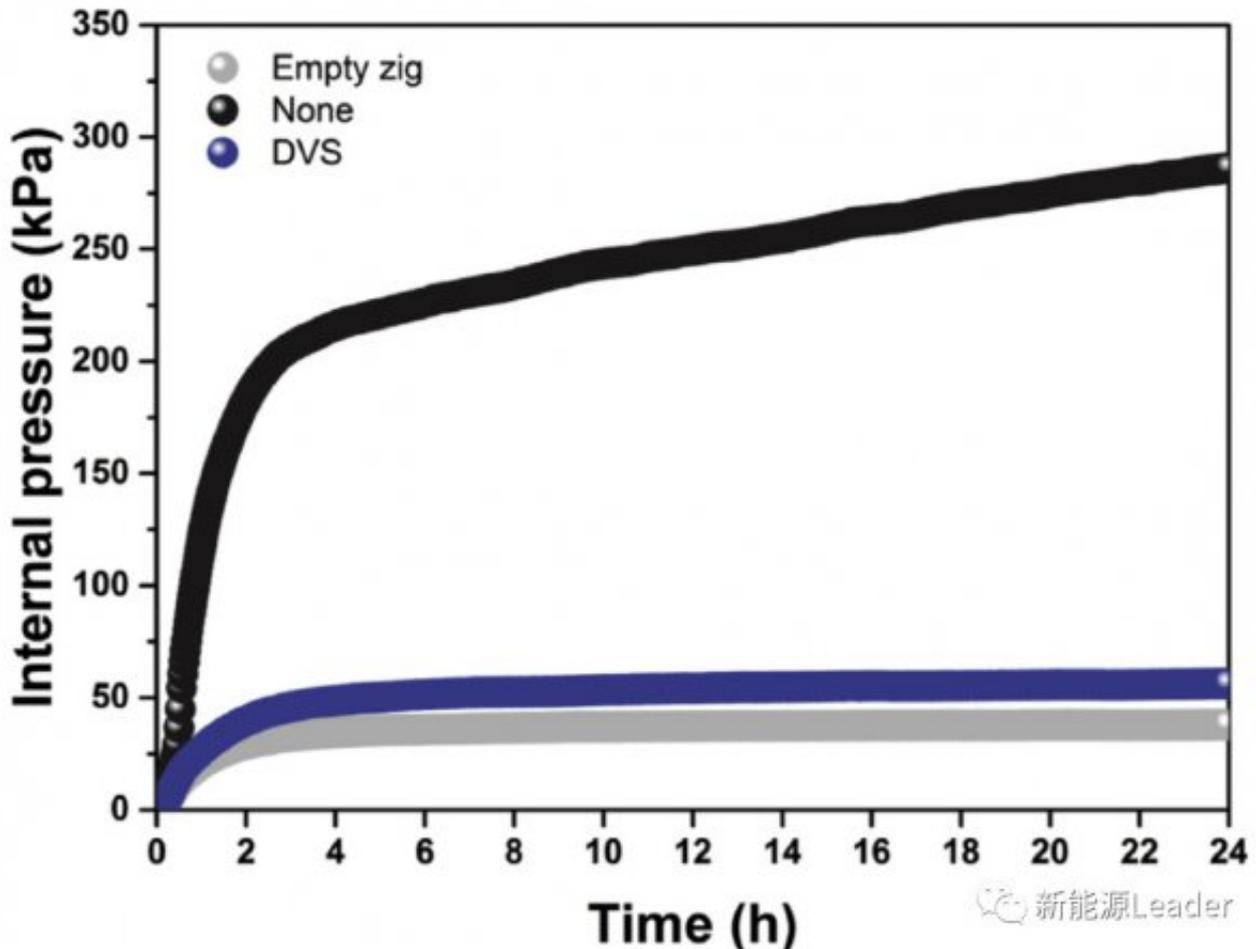


为了分析DVS的电化学特性，作者对添加2%DVS添加剂和普通电解液进行了线性扫描测试（结果如下图所示），从测试结果来看DVS添加剂在3.8V左右开始在正极表面发生氧化分解反应，要早于电解液的分解电位。



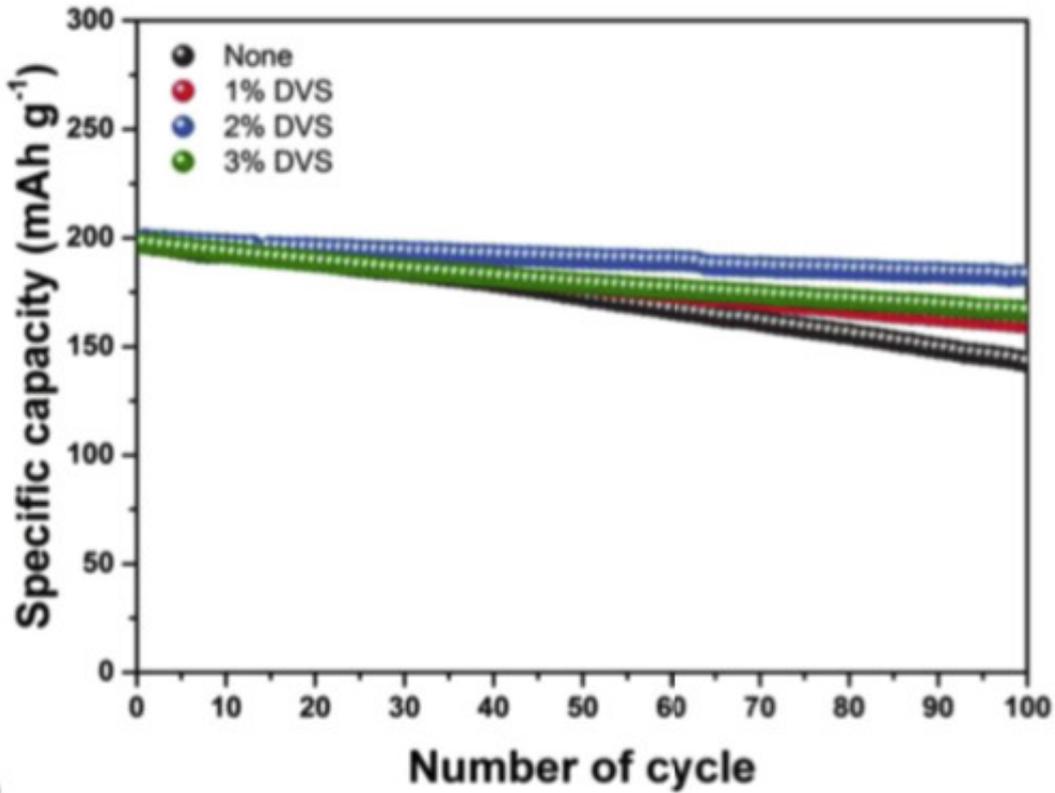
一般来说，添加剂在正极氧化分解后会在正极表面形成一层惰性层，从而抑制电解液在正极表面的进一步氧化分解

，为了验证DVS对于改善NCM721材料界面稳定性的作用，作者对于采用不同电解液的软包电池在100 °C高温下进行了存储，并对软包电池的内部压力进行了实时监控，从下图中能够看到采用普通电解液的电池在存储过程中电池内部压力升高很快，最终电池内部压力达到了262.6kPa，但是采用2%DVS添加剂电解液的电池在经过存储后电池的内部压力也仅仅升高到了32.2kPa，这也表明DVS添加剂能够先于电解液在正极表面发生氧化分解，在正极表面形成一层惰性层，从而有效的抑制电解液进一步在正极表面的分解，减少电解液的产气。

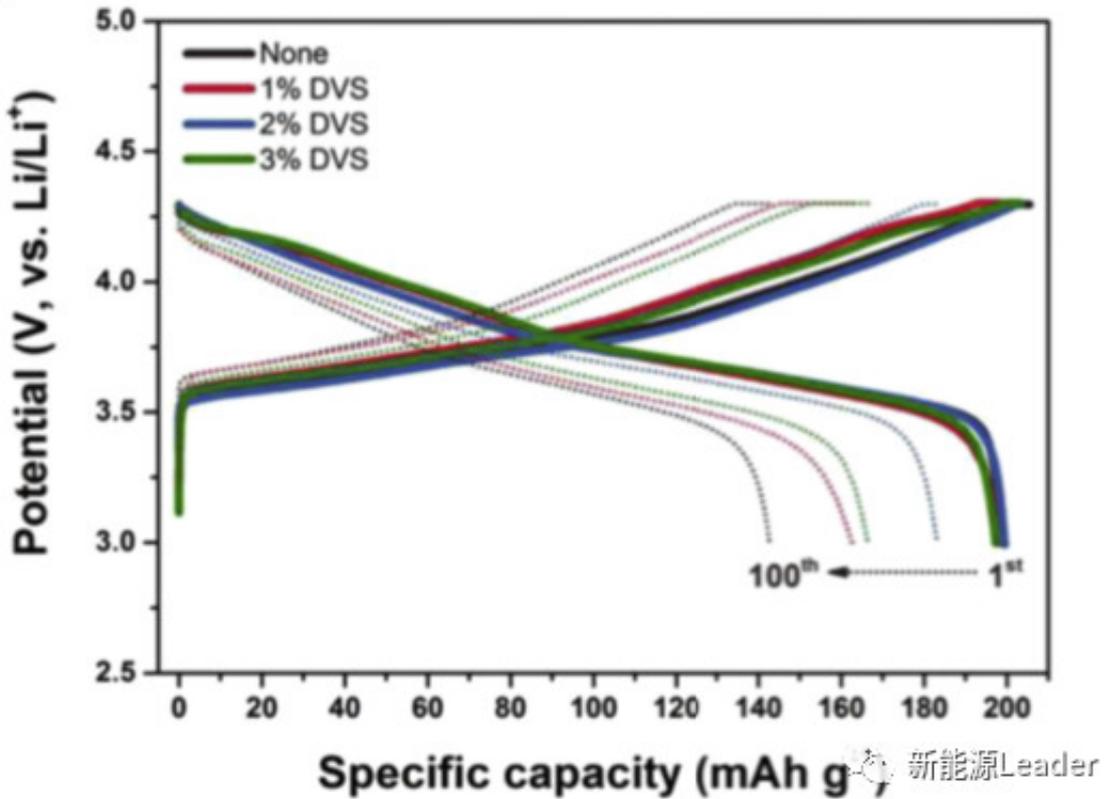


DVS添加剂在正极表面形成的惰性层能够有效的改善正极材料的界面稳定性，进而提升高镍材料的循环稳定性，作者研究发现仅管在常温下是否添加DVS添加剂NCM721材料都表现出了非常优异的循环性能，但是在高温下DVS添加剂提升高镍正极材料界面稳定性的作用就凸现出来，在60 °C下，不添加添加剂的普通电解液的电池在经过100次循环后容量保持率仅为71.7%，但是在电解液中添加2%的DVS添加剂后我们能够观察到材料的循环稳定性得到了大幅的提升，100次后容量保持率为91.9%。通过下图b电池在100次循环后的充放电曲线也能够看到，添加DVS添加剂后电池在循环后的极化也明显减轻。同时从下图c也能够看到，DVS添加剂不但能够稳定NCM721材料的界面，对于材料的倍率性能也得到了一定的提升。

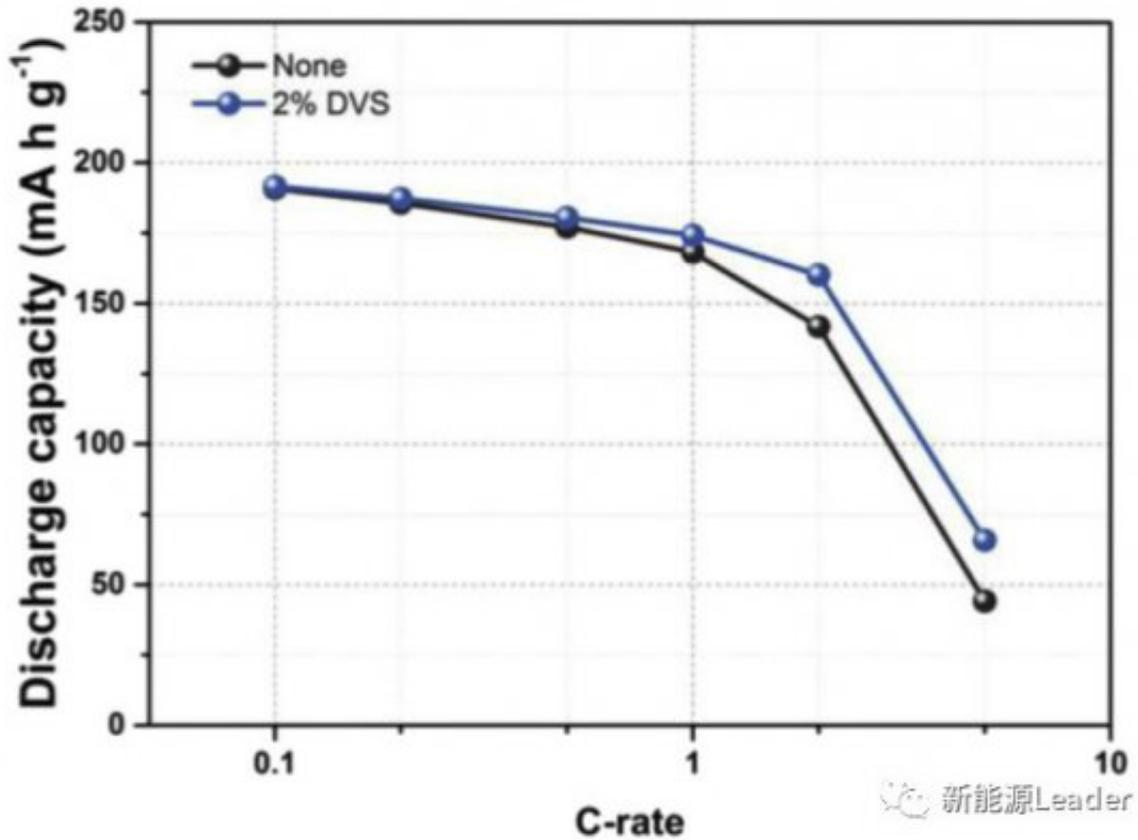
(a)



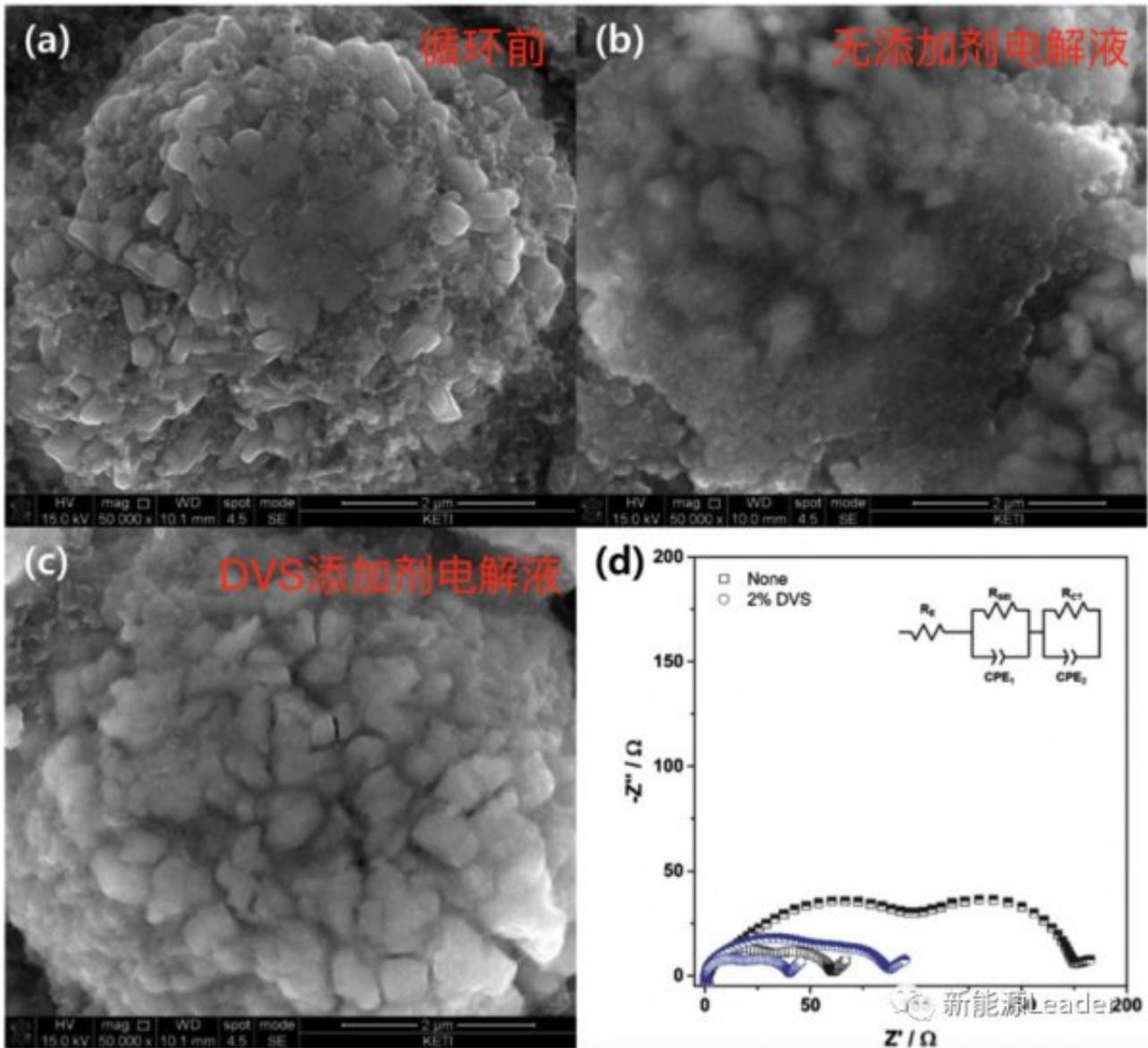
(b)



(c)

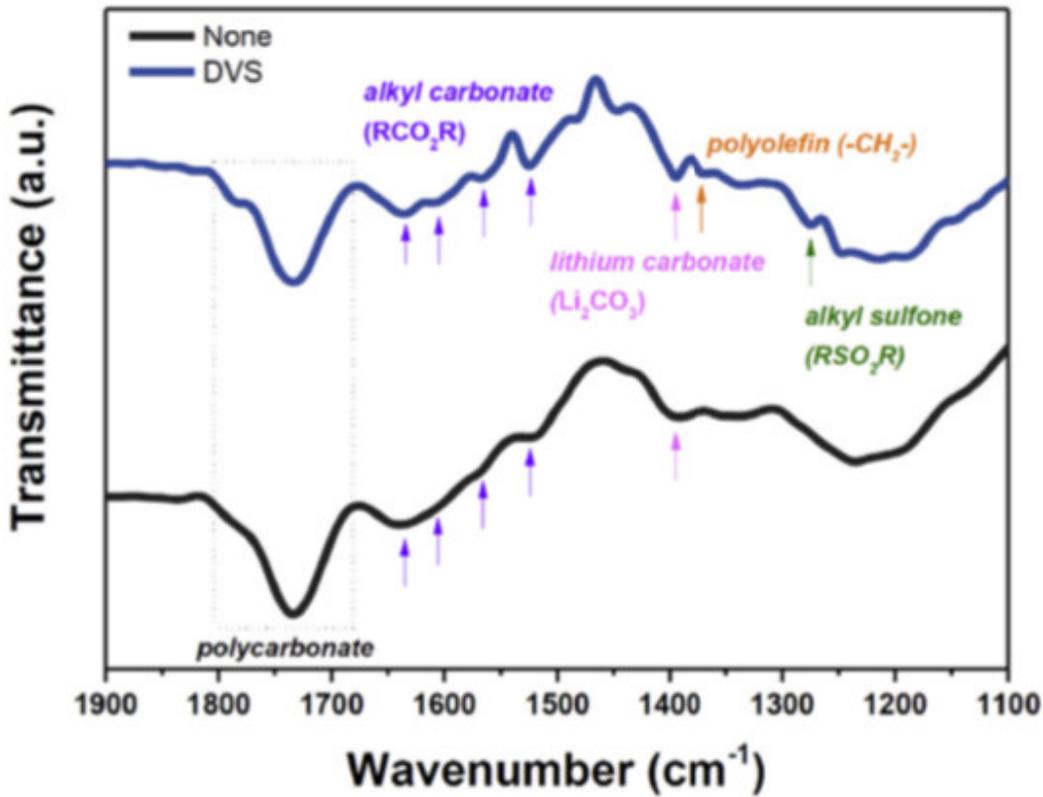


下图为采用不同电解液的NCM721材料在循环前后的SEM图，从图中能够看到采用普通电解液的NCM721材料在经过100次循环后，NCM颗粒的表面被电解液的分解产物完全覆盖，而在电解液中添加DVS后NCM正极表面在循环后的电解液分解产物明显减少。从交流阻抗测试结果上我们也能够看到，在电解液中添加DVS添加剂后电极的中高频阻抗的增加要明显小于采用普通电解液的NCM材料，这都表明DVS添加剂能够在正极表面形成一层惰性层，从而有效的抑制电解液在正极表面的持续分解。

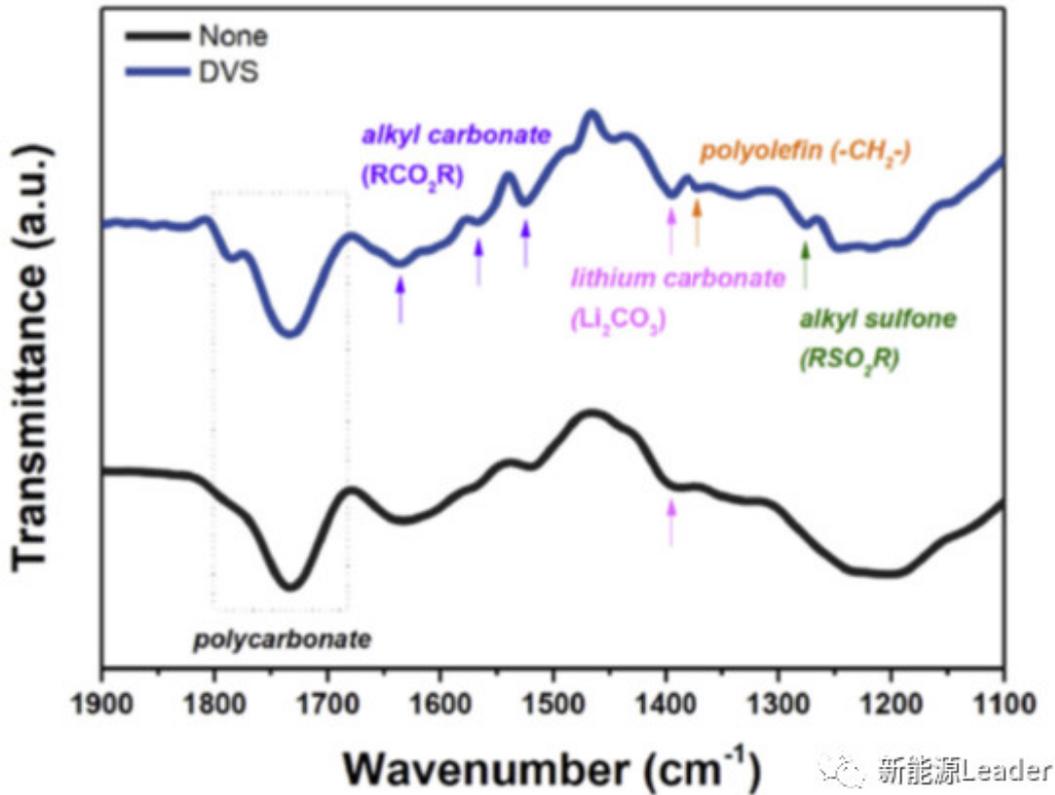


为了分析DVS在NCM材料表面形成的惰性层的成分，作者采用红外吸收谱的方法对NCM721材料的表面成分进行了分析，从测试结果我们能够看到在循环1次后我们在正极材料的表面观察到了聚碳酸酯（ RCO_2R ）和碳酸盐成分（ Li_2CO_3 ），这主要来自于溶剂的分解。同时我们也在采用DVS添加剂电解液的NCM颗粒的表面观察到了聚烷基砜和聚烯烃官能团的吸收信号（ $1275/\text{cm}$ 和 $1371/\text{cm}$ ），这表明DVS确实在NCM颗粒的表面发生了分解。

(a) After 1 cycle



(b) After 100 cycles



Taeun Yim的研究表明DVS能够在高镍正极材料的表面发生氧化分解，从而在正极的表面形成一层惰性层，减少电解液在正极表面的分解，从而显著的改善高镍NCM材料的循环稳定性。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/146065.html>