

学校编码: 10384

分类号_____密级 _____

学号: B200325026

UDC _____

廈門大學

博 士 学 位 论 文

锂离子电池电极界面特性研究

Properties of Electrode/Electrolyte Interfaces in

Lithium-ion Batteries

庄 全 超

指导教师姓名: 孙 世 刚 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2007 年 1 月

论文答辩日期: 2007 年 1 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 1 月

Properties of Electrode/Electrolyte Interfaces in Lithium-ion Batteries

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

by

Zhuang Quan-Chao

This work was carried out under the supervision of

Prof. Dr. Sun Shi-Gang

at

Department of Chemistry, Xiamen University

January 2007

致谢：

本论文受国家重点基础研究和发展规划项目（“973”计划，批准号：**2002CB211800**）—绿色二次电池新体系相关基础研究资助。

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目录

中文摘要	I
英文摘要	III
本论文采用的各种缩写与符号列表	VI
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池简介	1
1.1.1 锂离子电池的发展历程	1
1.1.2 锂离子电池的工作原理	2
1.2 锂离子电池相关材料	3
1.2.1 正极材料	3
1.2.2 负极材料	4
1.2.3 电解质材料	6
1.3 锂离子电池电极界面特性研究简述	8
1.3.1 锂电极/电解液界面特性	8
1.3.2 碳负极/电解液界面特性	13
1.3.3 过渡金属氧化物正极/电解液界面特性	20
1.3.3 SEI 膜的模拟	23
1.4 本论文的研究起因和设想	27
参考文献	28
第二章 实验与仪器方法	39
2.1 主要化学试剂	39
2.2 尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的合成	39
2.3 实验电池的制备	40
2.3.1 电极制备	40
2.3.2 电池的组装	42
2.4 实验仪器和方法	43
2.4.1 循环伏安技术 (CV)	43
2.4.2 恒流充放电测试	44
2.4.3 电化学阻抗谱技术 (EIS)	46
2.4.4 X-射线粉末晶体衍射技术 (XRD)	47
2.4.5 扫描电子显微技术 (SEM)	48

2.4.6 光电子能谱技术 (XPS)	48
2.4.7 Raman 光谱	48
参考文献	49
第三章石墨负极表面 SEI 膜成膜机制研究	50
3.1 油性粘合剂石墨负极在扣式电池和三电极模拟电池体系中首次阴极极化过程的 EIS 研究	51
3.1.1 CV 研究结果	51
3.1.2 SEM 研究结果	52
3.1.3 在扣式电池中首次阴极极化过程的 EIS 研究	53
3.1.4 三电极模拟电池体系中首次阴极极化过程的 EIS 研究	57
3.2 电解液中甲醇杂质对石墨负极性能影响的 EIS 研究	61
3.2.1 CV 研究结果	61
3.2.2 EIS 研究结果	62
3.2.3 电解液中甲醇杂质对石墨负极性能影响的机制探索	64
3.3 粘合剂对 SEI 膜成膜机制的影响	64
3.3.1 CV 研究结果	64
3.3.2 EIS 研究结果	65
3.4 温度和添加剂 VC 对 SEI 膜成膜机制的影响	66
3.5 电化学循环扫描过程对石墨负极性能的影响	69
3.5.1 SEM 和循环伏安 (CV) 表征	70
3.5.2 EIS 研究结果	71
3.5.3 Raman 光谱研究结果	74
3.5.4 XRD 研究结果	75
3.6 本章小结	76
参考文献	77
第四章 LiCoO₂ 正极/电解液界面特性研究	80
4.1 LiCoO ₂ 正极界面特性的电化学阻抗谱研究	81
4.1.1 LiCoO ₂ 正极首次脱锂过程中 EIS 谱的基本特征	82
4.1.2 等效电路的选取	83
4.1.3 LiCoO ₂ 正极在电解液中贮存和首次脱锂过程中 SEI 膜的生长规律	85
4.1.4 LiCoO ₂ 正极在充电过程中感抗产生机制分析	86
4.1.5 电荷传递电阻随电极电位变化的分析	88

4.2 LiCoO₂ 正极电子和离子传输特性的 EIS 研究	90
4.2.1 LiCoO ₂ 正极在电解液中贮存和充放电过程中 EIS 谱的基本特征	91
4.2.2 等效电路的选取	93
4.2.3 LiCoO ₂ 电极在电解液中贮存过程的 EIS 等效电路分析	95
4.2.4 LiCoO ₂ 电极首次充放电过程的 EIS 等效电路分析	96
4.2.5 关于电子电导率的讨论	98
4.3 电解液和长期贮存对 LiCoO₂ 正极性能和界面特性的影响	100
4.3.1 充放电实验结果	101
4.3.2 EIS 研究结果	103
4.4 温度对 LiCoO₂ 正极/电解液界面特性的影响	105
4.4.1 LiCoO ₂ 正极在温度升高过程中的 EIS 谱基本特征	105
4.4.2 温度对 LiCoO ₂ 正极表面 SEI 膜的影响	107
4.4.3 温度对 LiCoO ₂ 正极活性材料电子电导的影响	109
4.4.4 温度对电荷传递电阻的影响	110
4.5 本章小结	114
参考文献	115
第五章 尖晶石 LiMn₂O₄ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的合成、表征与界面特性研究	118
5.1 尖晶石 LiMn₂O₄ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的合成与表征	119
5.1.1 XRD 表征	119
5.1.2 XPS 表征	121
5.1.3 SEM 表征	124
5.1.4 电化学性能表征	126
5.2 尖晶石 LiMn₂O₄ 正极/电解液界面特性的 EIS 研究	128
5.2.1 尖晶石 LiMn ₂ O ₄ 正极充放电过程的 EIS 谱基本特征	128
5.2.2 等效电路的选取	138
5.2.3 尖晶石 LiMn ₂ O ₄ 正极充放电过程 EIS 的等效电路分析	139
5.2.4 感抗产生机制的探讨	143
5.3 掺镍尖晶石 LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O₄ 正极/电解液界面特性的 EIS 研究	146
5.3.1 掺镍尖晶石 LiNi _{0.05} Mn _{1.95} O ₄ 正极充放电过程的 EIS 谱基本特征	146
5.3.2 掺镍尖晶石 LiNi _{0.05} Mn _{1.95} O ₄ 正极充放电过程 EIS 的等效电路分析	152

5.4 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极/电解液界面特性的 EIS 研究	155
5.4.1 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程的 EIS 谱基本特征	155
5.4.2 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程的 EIS 谱等效电路分析	160
5.5 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极/电解液界面特性的 EIS 研究	164
5.5.1 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程的 EIS 谱基本特征	164
5.5.2 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程中 EIS 的等效电路分析	169
5.6 关于嵌锂过程物理机制的讨论	172
5.7 本章小结	174
参考文献	175
 第六章 结论	 179
 攻读博士学位期间发表的文章	 183
 致谢	 187

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
List of abbreviations and symbols in this paper	VI
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Brief introduction of lithium ion batteries	1
1.1.1 History of lithium ion batteries	1
1.1.2 Working principle and characteristic of lithium ion batteries	2
1.2 Materials for lithium ion batteries	3
1.2.1 Cathode materials	3
1.2.2 Anode materials	4
1.2.3 Electrolyte	6
1.3 Brief introduction of the study on the interface of electrode/electrolyte in lithium ion batteries	8
1.3.1 the study on the interface of lithium electrode/electrolyte	8
1.3.2 the study on the interface of carbon electrode/electrolyte	13
1.3.3 the study on the interface of cathode/electrolyte	20
1.3.3 The SEI model-application to lithium rechargeable batteries	23
1.4 Objectives and thesis structure	27
References	28
Chapter 2 Experiment, instruments and methods	39
2.1 Reagents and materials	39
2.2 Synthesis of spinel LiMn_2O_4 and its doped compounds	39
2.3 Preparation of experimental coin and three-electrode cells	40
2.3.1 Electrode preparation	40
2.3.2 Assembly of coin and three-electrode cells	42
2.4 Instruments and methods	43
2.4.1 Cycle voltammetry (CV)	43
2.4.2 Charge-discharge tests	44
2.4.3 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)	46
2.4.4 X-ray diffraction (XRD)	47
2.4.5 Scanning electron microscopy (SEM)	48

2.4.6 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	48
2.4.7 Raman spectroscopy	48
References	49
 Chapter 3 Studies of the SEI film formation mechanism on	 50
graphite anode	
3.1 Studies of the first lithiation of graphite materials in the	51
three-electrode and coin cells by EIS	
3.1.1 Characterizations of cyclic voltammetry	51
3.1.2 Characterizations of SEM	52
3.1.3 The first lithiation of graphite materials in coin cells investigated	53
by EIS	
3.1.4 The first lithiation of graphite materials in three-electrode cell	57
investigatedd by EIS	
3.2 Effects of methanol Contaminant in Electrolyte on Performance	61
of Graphite Electrodes for Li-ion Batteries Studied via EIS	
3.2.1 Characterizations of cyclic voltammetry	61
3.2.2 EIS analysis	62
3.2.3 mechanism of the deterioration of the electrochemical	64
performance of graphite electrode caused by methanol contaminant	
3.3 Effects of binder on the SEI film formation mechanism on	64
graphite anode	
3.3.1 Characterizations of cyclic voltammetry	64
3.3.2 EIS analysis	65
3.4 Effects of temperature and electrolyte additives on the SEI film	66
formation mechanism on graphite anode	
3.5 Studies of the graphite anode during electrochemical scan cycles	69
3.5.1 Characterizations of CV and SEM	70
3.5.2 EIS analysis	71
3.5.3 Characterizations of Raman spectroscopy	74
3.5.4 Characterizations of XRD	75
3.6 Summary	76
References	77

Chapter 4 study on the interface of LiCoO₂ cathode/electrolyte	80
in lithium ion batteries	
4.1 LiCoO₂ electrode/electrolyte interface of Lithium ion batteries	81
investigated by EIS	
4.1.1 The common EIS features of LiCoO ₂ cathode in the first delithiation	82
4.1.2 Equivalent circuit proposed in EIS analysis	83
4.1.3 The mechanism of SEI film formation on LiCoO ₂ electrode during storage and in the first delithiation	85
4.1.4 The mechanism of inductance formation of LiCoO ₂ electrode in the first delithiation	86
4.1.5 Variation of charge transfer resistance with electrode potential	88
4.2 An electrochemical impedance spectroscopic study of the	90
electronic and ionic transport properties of LiCoO₂ cathode	
4.2.1 The common EIS features of LiCoO ₂ cathode in the storage and first charge-discharge process	91
4.2.2 Equivalent circuit proposed in EIS analysis	93
4.2.3 Storage behavior of LiCoO ₂ cathode in electrolyte solutions	95
4.2.4 EIS studies of LiCoO ₂ cathode in the first charge-discharge process	96
4.2.5 Discussion on the electronic properties of LiCoO ₂	98
4.3 Effects of electrolyte and prolonged storage on the LiCoO₂ electrode/electrolyte interface	100
4.3.1 Analysis of charge-discharge process of Li cells	101
4.3.2 EIS analysis	103
4.4 Effects of temperature on the LiCoO₂ electrode/electrolyte interface	105
4.4.1 The common EIS features of LiCoO ₂ cathode in the increase of temperature	105
4.4.2 Effects of temperature on the SEI film of LiCoO ₂ cathode	107
4.4.3 2 Effects of temperature on the electronic conductivity of LiCoO ₂	109
4.4.4 2 Effects of temperature on the charge transfer process	110
4.5 Rummary	114
References	115

Chapter 5 Synthesis and characterization of spinel LiMn_2O_4	
and its doped compounds and studies on spinel LiMn_2O_4	118
cathode/electrolyte interface	
5.1 Synthesis and characterization of spinel LiMn_2O_4 and its doped compounds	119
5.1.1 Characterizations of XRD	119
5.1.2 Characterizations of XPS	121
5.1.3 Characterizations of SEM	124
5.1.4 Electrochemical performance tests of electrode materials	126
5.2 studies on the interface of spinel LiMn_2O_4 cathode/electrolyte by EIS	128
5.2.1 The common EIS features of spinel LiMn_2O_4 cathode in the charge-discharge process	128
5.2.2 Equivalent circuit proposed in EIS analysis	138
5.2.3 EIS analysis of spinel LiMn_2O_4 electrode in charge-discharge process by equivalent circuit	139
5.2.4 The mechanism of inductance formation of LiCoO_2 electrode in the first delithiation	143
5.3 studies on the interface of spinel $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ cathode/electrolyte by EIS	146
5.3.1 The common EIS features of spinel $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ cathode in the first charge-discharge process	146
5.3.2 EIS analysis of spinel $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ electrode in charge-discharge process by equivalent circuit	152
5.4 studies on the interface of spinel $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ cathode/electrolyte by EIS	155
5.4.1 The common EIS features of spinel $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ cathode in the first charge-discharge process	155
5.4.2 EIS analysis of spinel $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ electrode in charge-discharge process by equivalent circuit	160
5.5 study on the interface of spinel $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ cathode/electrolyte by EIS	164

5.5.1 The common EIS features of spinel $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ cathode in the first charge-discharge process	164
5.5.2 EIS analysis of spinel electrode $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ in charge-discharge process by equivalent circuit	169
5.6 Discussion on physical mechanism of lithium intercalation	172
5.7 Summary	174
References	175
 Chapter 6 Conclusions	 179
 Published paper	 183
 Acknowledgement	 187

摘 要

锂离子电池中电极表面 SEI 膜对电池的电化学性能有重要影响,是锂离子电池研究的热点之一。本文系统、深入地研究了石墨负极, LiCoO_2 正极, 尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物正极表面 SEI 膜在首次充放电中的形成过程和性质、嵌锂电极动力学和热力学以及嵌锂过程物理机制。重点探讨了温度、充放电过程、电极电位和电解液种类等对 SEI 膜成膜机制、材料电子电导率、电荷传递过程和感抗产生机制的影响规律。主要研究结果如下:

(1) 石墨负极表面 SEI 膜的成膜机制。研究发现,对于扣式电池体系,石墨负极首次阴极极化过程中电化学阻抗谱(Nyquist 图)的高频区域半圆除了与 SEI 膜的形成有关外,还与集流体与集流体之间的接触阻抗有关。在三电极模拟电池中,这一接触阻抗可以被完全消除,因此从石墨负极在首次阴极极化过程中 EIS 谱特征及其变化可有效地研究 SEI 膜的成膜机制。研究结果指出,在 $1\text{M LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 电解液中,水溶性粘合剂石墨负极和油性粘合剂石墨负极 SEI 膜的成膜电位区间不同,前者主要在 $0.8\sim 0.55\text{ V}$ 之间,而后者则在 $1.0\sim 0.6\text{ V}$ 之间形成。电解液中甲醇杂质的含量极大地影响石墨负极的性能,当甲醇杂质含量小于 0.1% 时对石墨负极的充放电循环可逆性基本不发生影响,但大于 0.5% 则十分显著。提出甲醇杂质对石墨负极性能影响的机制为:甲醇在 2.0 V 左右还原生成甲氧基锂在石墨负极表面上形成一层初始 SEI 膜,不能有效地钝化电极表面,导致 EC 的过度还原分解进而影响 SEI 的成膜过程。发现高温(60°C)下在 $1\text{M LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 电解液中添加 $5\% \text{ VC}$,可抑制石墨负极首次阴极极化过程中电解液的过度分解,从而改善石墨负极/电解液界面的稳定性。在电化学循环伏安扫描 $4\sim 10$ 周范围内,SEI 膜电阻随循环扫描周数的增加近似线性增长,但石墨负极/电解液界面总阻抗反而减小,归因于电荷传递电阻的降低。石墨负极在经历电化学循环扫描后,其活性材料表层发生粉化和无定形化,但石墨材料仍然保持完整的层状本体结构。

(2) LiCoO_2 正极/电解液界面性质。研究指出, LiCoO_2 正极的组成及其制备工艺对其 EIS 谱的特征有重要影响。当 LiCoO_2 正极的组成为 80% 的活性材料、 10% 的 PVDF-HFP 粘合剂、 7% 的石墨和 3% 碳黑(质量百分比)时,从 EIS 谱

中可观察到与 Li_xCoO_2 电子电导率相关的半圆。提出 LiCoO_2 正极在充放电过程中的 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 局域浓差电池模型,较好地解释了 Li/LiCoO_2 电池体系的感抗来源。发现锂离子在 LiCoO_2 电极中的嵌脱过程可较好地用兰格缪尔嵌入等温式和弗鲁姆金嵌入等温式描述,定量测定了 LiCoO_2 正极中锂离子嵌脱过程中的物理化学参数。得到电荷传递反应的对称因子 $\alpha=0.5$; 在 $1\text{M LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 及 $1\text{M LiPF}_6\text{-PC:DMC}+5\%\text{VC}$ 电解液中,锂离子迁移通过 SEI 膜的离子跳跃能垒平均值分别为 37.74 和 26.55 kJ/mol ,电子电导率的热激活能平均值分别为 39.08 和 53.81 kJ/mol ,以及嵌入反应活化能平均值分别为 68.97 和 73.73 kJ/mol 。

(3) 尖晶石 LiMn_2O_4 及其掺杂产物的合成与表征。采用溶胶-凝胶法合成尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni 、 Fe 、 Ti 掺杂产物,运用 EIS 研究了所合成材料正极界面特性的温度效应。发现 EIS 谱的高频区域半圆是由两个半圆重叠而成,分别与 SEI 膜和活性材料的电子电导率有关。在首次充放电过程中,改变温度不引起 SEI 阻抗明显的变化;然而高温 (55°C) 则使充放电过程中活性材料电子电阻和电荷传递电阻增大,归因于放电过程中尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距快速增大,远远超过充电过程中 Mn-Mn 原子间距的收缩。同样,提出尖晶石 LiMn_2O_4 正极中存在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 两种局域浓差电池的模型,解释了 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系充放电过程中的感抗来源。研究发现,镍和铁的掺杂虽然不引起 SEI 膜阻抗明显变化,但都使正极活性材料电子电阻和电荷传递电阻在高温下的放电过程中随电极电位降低而增长的速度变慢。钛的掺杂不仅导致 SEI 膜阻抗增大,降低活性材料的电子电导率,同时保持正极活性材料电子电阻和电荷传递电阻在高温下的放电过程中随电极电位降低而快速增长。钛掺杂还能够有效地抑制感抗的产生。在充分考虑导电剂对嵌锂过程影响(即电子传输过程的影响)的基础上,提出了嵌锂过程的物理模型。

本论文的研究结果对深入认识电极表面 SEI 膜的成膜机制和充放电中锂的嵌入脱出过程、以及发展相关的基础理论具有重要价值,同时对于指导新型正极材料的开发,发展高比能绿色二次电池具有重要意义。

关键词: 锂离子电池, 电化学阻抗谱, SEI 膜, 电子电导率, 感抗

Abstract

The passive layer, which is generally called the solid electrolyte interface layer (SEI layer), covered on both anode and cathode of a Li-ion battery plays a key role in the electrochemical property of the lithium ion battery, and has attracted extensive attentions in past years. The formation mechanisms of SEI film in the first charge-discharge process, the thermodynamics and kinetics as well as the physical mechanism of lithium intercalation were systematically investigated in this thesis. The emphasis was put upon the effects of temperature, charge-discharge process, electrode potential and electrolyte on the mechanism of SEI formation. The electronic properties of active materials, the charge transfer process and the mechanism of inductance formation were also thoroughly discussed. The main results are summarized below.

(1) The mechanism of SEI formation on graphite anode. It has found that, in a coin cell, the arc appearing in high-frequency range (HFA) observed in the Nyquist diagram recorded in the first lithiation of graphite anode depends not only on the SEI film, but also on the interface contact problem between the electrode and current collector. It has demonstrated that such contact problem can be eliminated completely in a three-electrode cell system. Thus the mechanism of SEI formation can be investigated through the EIS features and their evolution recorded in the first lithiation of graphite materials. The results showed that, the SEI can be formed between 0.8~0.55 V in the 1M LiPF₆-EC:DEC:DMC electrolyte on a graphite anode using water-soluble binder (F-103), while in the potential region of 1.0~0.6 V using PVDF-HFP as binder. It has demonstrated that trace (< 0.1%) methanol contaminant may not affect the electrochemical performance of graphite electrode, whereas a significant deterioration is observed when methanol contaminant exceeds 0.5%. Based on experimental data and analysis, a mechanism of the deterioration of electrochemical performance of graphite electrode caused by methanol contaminant was proposed as below: lithium methoxide was generated through methanol reduction near 2.0 V and deposited on graphite electrode surface to form an initial SEI layer,

which can not passivte efficiently electrode surface and caused excess decomposition of ethylene. At high temperature (60°C), the excess decomposition of electrolyte in the first lithiation of graphite anode can be avoided by adding 5%VC (volume ratio) to the 1M LiPF₆-EC:DEC:DMC electrolyte. As a consequence the interface stability between the graphite anode and electrolyte is improved. It has determined that the resistance of the SEI film is increased almost linearly during prolonged electrochemical cycling within 4-10 cycles. However the total interface resistance between the graphite anode and the electrolyte solution is decreased due to the decrease in charge transfer resistance. After having subjected to electrochemical cycling, the surface of the active material was exfoliated, pulverized and become amorphous, but the bulk of the active material keeps unchanged.

(2) Properties of LiCoO₂ electrode/electrolyte interface in Li-ion batteries. It has illustrated that, the common EIS features of a LiCoO₂ cathode depend strongly on its composition and preparation procedure. When the LiCoO₂ cathode composition was 80 weight percent (wt %) LiCoO₂ powder, 10 wt % polyvinylidene fluoride binder, 3 wt % carbon black and 7 wt% graphite, an arc in Nyquist plots relating to electronic properties of the material can be observed. The results showed that the inductive loop observed in the impedance spectra of the LiCoO₂ cathode in Li/LiCoO₂ cells is originated from the formation of a Li_{1-x}CoO₂/LiCoO₂ concentration cell. Moreover, it has demonstrated that the lithium-ion insertion-deinsertion in LiCoO₂ hosts can be well described by both Langmuir and Frumkin insertion isotherms; the symmetry factor of charge transfer was measured at 0.5. In 1M LiPF₆-EC:DEC:DMC or 1M LiPF₆-PC:DMC+5%VC electrolyte, the energy barrier for the ion jump was evaluated at 37.74 and 26.55 kJ/mol, the thermo active energy of electronic conductivity jump was determined at 39.08 and 53.81 kJ/mol, and the active energy of lithium intercalation was obtained at 68.97 and 73.73 kJ/mol, respectively.

(3) Synthesis and characterization of spinel LiMn₂O₄ and its doped compounds. The spinel LiMn₂O₄ and its doped compounds with Ni、Fe and Ti were synthesized by sol-gel methods, and the effects of temperature and doping elements on the spinel LiMn₂O₄/electrolyte interface were investigated by EIS. It has found that the high

frequency arc in Nyquist plots consists of two overlapping semicircles that relate respectively to SEI film and electronic conductivity of active material. The influence of varying temperature on resistance of SEI film is small, while the electronic resistance and charge transfer resistance are increased rapidly at high temperature (55°C) in the first charge-discharge process, attributing to the contraction of hopping length (Mn-Mn interatomic distance) is smaller than the expansion of hopping length in the charge-discharge process. As for the LiCoO_2 cathode, the inductive loop observed in the impedance spectra of the LiCoO_2 cathode in Li/LiCoO_2 cells has been interpreted by a model of formation of a $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ and a $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ concentration cells. It has also demonstrated that the doping with Ni and Fe affects slightly the resistance of SEI film, but it can slow down the increasing rate of the electronic and charge transfer resistances with decreasing electrode potential in charge-discharge processes. The doping of Ti results not only in increase of the resistance of SEI film, but also in decrease of electronic conductivity of active materials. The doping of Ti can maintain the fast increase of the electronic and charge transfer resistances with the decrease of electrode potential in the charge-discharge process. Furthermore, the doping of Ti has eliminated the **inductance formation of spinel LiMn_2O_4 electrode**. Based on important effects of conduct additives on lithium intercalation-deintercalation process, a model of physical mechanism involved in lithium intercalation is proposed.

The results of this thesis throw insight into the SEI film formation mechanisms and lithium intercalation-deintercalation process, and are of significance in developing relevant fundamental theory. The study is also of great importance in exploitation of new cathode materials and in development of green rechargeable batteries with high-specific energy density.

Key Words: lithium ion batteries, EIS, SEI, Electronic conductivity, inductance

本论文采用的各种缩写与符号列表

SEI (Solid electrolyte interphase): 固体电解质相界面

a (the jump's half distance): 离子跳跃半距离

ν (the vibrational frequency in the lattice): 为晶格振动频率

z (the ion's charge): 离子电荷

W (the energy barrier for the ion jump): 离子跳跃能垒

N (the ion's concentration): 离子的浓度

E (the electric field): 电场强度

F (the Faraday number): Faraday 常数

η (over potential): 过电位

ρ_e (electronic conductivity): 电子电导率

l (thickness of SEI film): SEI 膜的厚度

ΔV_{M-S} (the difference between the redox potentials of active metal and the solution species): 金属锂与电解液组分之间的电势差

i_{corr} (the corrosion current density): 腐蚀电流密度

R_s (ohm resistance): 欧姆电阻

S (the electrode surface area): 电极活性材料表面积

ε (the permittivity of SEI film): SEI 膜的介电常数

ρ (the resistivity of SEI film): SEI 膜的电阻率

R_i (interfacial resistance): 界面阻抗

R_{SEI} (the resistance of SEI film): SEI 膜电阻

R_{ct} (the resistance of charge transfer): 电荷传递电阻

R_e (the electronic resistance): 电子电阻

P (the electron hole carrier concentration): 自由空穴的浓度

σ (electronic conductivity): 电子电导率

μ (carrier hole mobility): 载流子迁移率

ΔG (the active energy of lithium intercalation): 嵌入反应活化能

L (the inductance): 感抗

R_L (the parallel resistance to the inductance): 与感抗对应的电阻

α_o, α_r (symmetry factors for the oxidation and reduction reaction): 氧化和还原反应的对称因子

v_0 (the exchange rate for the insertion reaction): 平衡时嵌入反应的交换速度

A (the total electroactive surface area): 具有电活性的电极表面积

α (symmetry factor of charge transfer in electrochemical kinetics): 电化学反应对称因子

K_r, K_o (rate constants for the charge transfer of reduction and oxidation): 氧化和还原反应的电荷传递速率常数

M^+ (the bulk concentration of lithium-ion in solutions): 电解液本体锂离子浓度

g (Frumkin interaction parameter): Frumkin 参数

c_T (the maximum (saturation) concentration of the inserted species): 最大嵌锂浓度

x (the intercalation level): 嵌锂度

CPE (constant phase element): 恒相角元件

MCMB (mesocarbon microbead): 中间相微球碳

MCF (mesophase-pith-based carbon fibre): 石墨化介稳相沥青基碳纤维

NMP (1-methyl-2-pyrrolidone, C_5H_9NO): N-甲基-吡咯烷酮

PVDF-HFP (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)): 偏氟乙烯-六氟丙稀共聚物

EC (ethylene carbonate): 碳酸乙烯酯

PC (propylene carbonate): 丙酸乙烯酯

DMC (dimethyl carbonate): 碳酸二甲酯

DEC (diethyl carbonate): 碳酸二乙酯

VC (Vinylene carbonate): 碳酸亚乙烯酯

HFA (high frequency arc): 高频区域半圆

MFA (middle frequency arc): 中频区域的半圆

LFSL (low frequency slope line): 低平区域斜线

IL (inductive loop): 感抗弧

HMFA (high to middle frequency arc): 中高频区域半圆

HFIL (High frequency inductive loop): 高频感抗弧

LFIL (Low frequency inductive loop): 低频感抗弧

LFA (low frequency arc): 低频区域半圆

CV (Cyclic voltammetry): 循环伏安

EIS (Electrochemical impedance spectroscopy): 电化学阻抗谱

SEM (Scanning electronic microscopy): 电子扫描显微镜

FTIRS (Fourier transform infrared spectroscopy): 傅立叶变换红外光谱

XRD (X-ray diffraction): X-射线衍射

XPS (X-photoelectron spectroscopy): X-射线光电子能谱

第一章 绪论

21世纪是人类社会、能源、信息以及环境协调发展的时代。在人与环境的可持续发展道路中,能源与环境是人类社会生存和发展所必须面对的两个严峻的问题,开发新能源和可再生清洁能源是今后世界经济中最具决定性影响的五个技术领域之一。新能源的不断开发是人类社会可持续发展的重要基础。随着全球经济的发展和科技的进步,人们对可移动能源的需求日益增加,特别是对纯电动交通工具的呼声随石油及环境危机的加剧而不断提高。然而,传统矿物能源的不断枯竭,已不能满足人们生产和生活的需要,并且矿物燃料的燃烧对环境造成巨大的污染破坏。当前对各种新型能源的开发和利用如太阳能、生物质能、核能、风能、地热、海洋能日益迫切。二次电池,作为一种化学能与电能相互转化的设备,是合理有效地利用各种能源的重要媒介。在以电能为重要能源形式的现代社会里,化学电源包括二次电池起到不可替代的重要作用。特别是在IT产业迅速发展,电子产品日新月异的今天,电池更是深入到千家万户,成为人们日常生活不可缺少的一部分。作为新一代化学电源的锂离子电池由于具有高的能量密度和功率密度、工作电压高、自放电率低、无记忆效应、循环寿命长、无污染等独特优势,迅速发展成一种最重要和最先进的二次电池,是目前基础科学和应用技术研究中的热点^[1-7]。

1.1 锂离子电池简介

1.1.1 锂离子电池发展历程

锂电池的研发始于20世纪60年代,由于锂是自然界中标准电位最负(-3.045V),质量最轻(6.939 g/mol),比容量最高(3860 mAh/g)的金属,设计以锂金属为电极的储能电池将具有比能量大、电压高、放电电压平稳等优点。20世纪70年代金属锂一次电池的成功应用,引发并推进了锂金属二次电池的研制。1972年,Exxon公司首先推出了以金属锂为负极, TiS_2 为正极的金属锂二次电池。然而,由于金属锂在充放电过程中会在电极表面不均匀沉积,形成枝晶,刺穿隔膜使电池内部短路大量发热,导致严重的安全问题。此后,围绕如何解决锂二次

电池安全性问题进行了长期不懈的研究,但这种金属锂二次电池最终没有实现商品化。

70 年代末,法国的 Armand 等人先后提出了两种解决途径^[7]: (1) 采用聚合物固体电解质,它不与锂发生反应,可制备全固态锂金属二次电池;(2) 采用很低电压就能使锂离子嵌入脱出的材料来代替金属锂,从而发展为正极和负极采用锂离子嵌入材料的锂离子二次电池。

根据第二条解决途径,1990年日本 SONY 公司开始了以石油焦为负极, LiCoO_2 为正极的锂离子电池的商业化生产,并首次提出“锂离子电池”这一全新的概念^[8]。由于负极采用石油焦替代了原先的 Li 金属,解决了长期困扰锂电池的 Li 枝晶问题,从而极大地提高了电池的安全性。它的出现称得上是在二次电池历史上的一次飞跃,在随后的 10 余年中,其商业化进程取得了突飞猛进的发展。

目前,锂离子电池已经被广泛应用于移动通讯、便携式笔记本电脑、摄像机、便携式仪器仪表等领域,随着这些电器的高能化,轻量化,对锂离子电池的需求也越来越迫切。除了适应电器市场向微型化发展以外,锂离子电池也在向大型电动设备方向发展,被看作是未来电动汽车动力电源的重要候选者之一,并在空间技术、国防工业等大功率电源方面展示出广阔的应用前景^[9-16]。

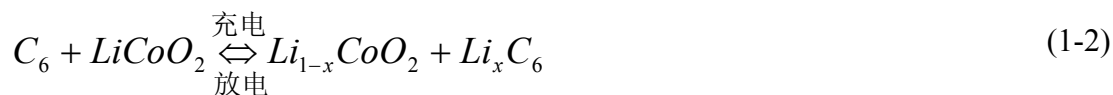
1.1.2 锂离子电池的工作原理

所谓锂离子电池是指分别用两个能可逆地嵌入和脱嵌锂离子的化合物作为正负极构成的二次电池,其体系的最大特点为“摇椅式”(Rocking Chair),即电池正负极均采用具有不同电位的嵌入材料,电池的充放电过程即为锂离子在两极间的嵌入和脱出,从而根本上解决了锂电池中的锂枝晶、锂钝化问题^[17]。

锂离子电池主要由正极、负极、电解质、隔膜等材料组成,典型的锂离子电池体系的电化学反应式为:



其中 EC 和 DEC 的体积比为 1:1,以这种体系的电池为例,电池的充放电反应为:



可以看出, 锂离子电池实际上是一个锂离子浓差电池, 正负极由两种不同的锂离子嵌入化合物组成。

图 1-1 是锂离子电池工作原理的示意图, 充电时, Li^+ 从正极脱出经过电解质嵌入负极, 负极处于富锂状态, 正极处于贫锂状态, 同时, 电子通过外电路从正极流向负极进行电荷补偿。放电时相反, Li^+ 从负极脱出, 经过电解质嵌入正极, 正极处于富锂状态, 负极处于贫锂状态, 同时, 电子通过外电路从负极流向正极进行电荷补偿。显然锂离子电池的工作电压与构成电极的锂离子嵌入化合物及其中的锂离子浓度有关。

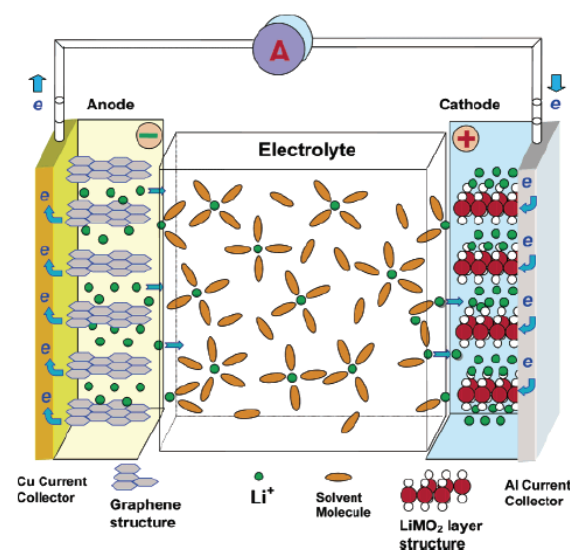


图 1-1 锂离子电池工作原理

1.2 锂离子电池相关材料

1.2.1 正极材料

锂离子电池正极材料主要包括层状 LiMO_2 和尖晶石型 LiM_2O_4 结构的化合物 ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 V 等过渡金属离子)^[18-20]。一般而言, 正极材料具有以下特点^[18,21]: (1) 在所要求的充放电电位范围内, 具有与电解质溶液的电化学相容性; (2) 温和的电极过程动力学; (3) 高度可逆性; (4) 全锂化状态下在空气中的稳定性。最重要的锂离子电池正极材料主要三种^[22,23]: LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiNiO_2 。

最早用于商品化的锂离子电池的正极材料为 LiCoO_2 , 其二维层状结构属于

α -NaFeO₂型，适合锂离子嵌入与脱出。其理论容量为274 mAh/g，实际容量约为140 mAh/g。LiCoO₂材料具有合成工艺简单，电化学性能稳定，电压高，放电平稳，适合大电流放电，比能量高，循环性能好的优点。其缺点是，Co价格昂贵而且毒性大。钴是一种战略物资，储量十分有限，由于钴资源匮乏，使得锂离子电池价格昂贵。在锂离子电池成本中，正极活性物质LiCoO₂占40%。因此无论从成本还是环保的角度考虑，采用该种材料的锂离子电池不可能长久持续下去，必须寻找其替代材料^[24,25]。开发廉价又有良好性能的锂离子电池正极活性物质是锂离子电池持续发展的重要保证。因此，在以LiCoO₂为正极的锂离子电池投放市场不久，就开始了寻找替代LiCoO₂正极材料的研究工作。LiNiO₂具有与LiCoO₂同样的 α -NaFeO₂型二维层状结构，其理论容量为274 mAh/g，实际容量可达190-210 mAh/g，并且自放电率低，污染小，与电解液相容性好。但这种材料合成困难，在电极反应中易分解为电化学活性差的Li_{1-x}Ni_{1+x}O₂，释放的氧气可能与电解液反应，引起安全问题。这些因素制约了LiNiO₂正极材料的商业化应用。LiMn₂O₄是尖晶石型嵌锂化合物的典型代表，它的可逆容量大约比LiCoO₂低20%左右（即120 mAh/g左右）。尖晶石LiMn₂O₄不仅在价格上占有很大的优势，而且具有安全性好、无环境污染、工作电压高、成本低廉等特点。其三维的隧道结构比层状化合物更有利于锂离子的嵌入和脱出，适合于用作锂动力电池的正极材料。但它的低容量限制了它的广泛推广。此外，尖晶石LiMn₂O₄循环性能较差，特别是在高温下嵌锂容量迅速衰减也一直是其面临的一个重要问题^[26]。

目前开发高性能、低成本的新型锂离子电池正极材料的研究思路主要有：(1)充分综合钴酸锂良好的循环性能、镍酸锂的高比容量和锰酸锂的高安全性及低成本等特点。利用分子水平混合、掺杂、包覆和表面修饰等方法合成镍钴锰等多元素协同的复合嵌锂氧化物^[27-29]；(2)高安全性、价廉、绿色环保型橄榄石结构的LiMPO₄(M= Fe, Mn, V等)的改性和应用^[30-32]。(3)通过对传统的钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂等正极材料进行改性、掺杂或修饰。

1.2.2 负极材料

锂离子电池的负极材料主要包括石墨、硬碳和含氢碳等碳材料^[33,34]，同时一些合金^[35-37]和金属氧化物^[38,39]作为锂离子电池的负极材料也受到了较多的重视。

作为锂离子电池的负极材料一般具有以下特点：(1)锂离子的脱嵌容量要大；(2)具有良好的充放电循环特性；(3)放电电压很快达到平衡状态；(4)高度可逆的嵌入反应；(5)与电解质具有良好的相容性。焦碳和石墨是最重要的两种负极材料，在商品化的锂离子电池中得到了广泛的应用^[40,41]。

焦碳为非完美石墨结构的碳材料，1990年Sony公司首先推出的锂离子电池中就使用了焦碳材料作为负极^[42]。根据Herold的计算结果，锂在石油焦中的最大理论化学嵌入量为 LiC_{12} ，电化学容量为 186 mAh/g 。这主要是由于插锂时，碳材料会发生体积膨胀，热解碳材料中存在的结构缺陷阻碍了其体积的膨胀。焦碳材料的优点是电解质有较好的相容性。以焦碳作为负极的锂离子电池中可以使用PC基电解液。焦碳材料的主要缺点是由于焦炭层状结构排列无序，因此锂离子的嵌入/脱嵌较困难；同时由于内表面较大，须形成的SEI层多，因此不可逆容量损失也较多。

石墨为具有层状结构的物质，锂离子在其层间嵌入，形成锂碳化合物，其一阶化合物分子式为 LiC_6 。石墨的理论容量为 372 mAh/g ，但绝大多数的嵌锂容量低于此理论容量。最重要的石墨材料是中间相碳微珠(MCMB)和石墨化碳纤维(MCF)。MCMB是将软碳加热至 2400°C 以上的高度石墨化碳，其充电比容量为 330 mAh ，放电比容量为 304 mAh ，是目前应用较为广泛的石墨负极材料。目前大部分商品化锂离子电池中都使用MCMB作为负极。碳纤维材料的容量更大，高倍率放电性能更高，嵌锂可逆性更好，如在制造过程中控制其直径和稳定的产物，该材料是高容量锂离子电池首选负极材料。影响石墨负极性能的因素有石墨晶体结构、石墨表面化学性质以及石墨颗粒的结构、形态和制备方式等^[43]。在PC基电解液中，石墨负极中存在锂离子嵌入碳材料时，伴随有机溶剂的共嵌入和与有机电解液反应活性过强的问题。共嵌入的有机溶剂发生反应，导致石墨电极剥落和电极性能降低^[44]。因此在石墨作为负极的锂离子电池中只能使用EC基电解液。改善石墨负极性能的方法主要有^[45]：(1)在石墨颗粒或石墨膜电极上包覆一层低温裂解碳的壳层，形成具有“核壳”结构的复合碳负极^[46,47]；(2)在石墨颗粒上包覆金属或金属氧化物，形成金属或金属氧化物层^[48,49] (3)表面氧化或氟化^[50,51]；(4)掺杂^[52-54]。

1.2.3 电解质材料

锂离子电池有机电解液一般由三部分组成^[55]：（1）电解质锂盐；（2）有机溶剂；（3）添加剂。为了满足锂离子电池高电压（>4 V）的要求，锂离子电池需使用有机电解液。一般作为实用锂离子电池的有机电解液应该具有以下性能：

- （1）要求锂离子传导的离子电导率尽可能高；
- （2）电化学稳定的电位范围尽可能宽；
- （3）具有良好的热稳定性，使用的温度尽可能宽；
- （4）良好的化学稳定性，与电池内的集流体和活性物质不发生反应；
- （5）良好的安全性和尽可能低的毒性，最好能够生物降解；
- （6）价格低廉。

常用的电解质锂盐主要包括 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiASF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等^[56]。 LiClO_4 是研究历史最长的锂盐，有适当的电导率，但是国际锂电池界普遍认为，它只适合于研究体系，而不能用于实用型电池中，这是因为 LiClO_4 本身是一种强氧化剂，人们担心在某种不确定的条件下可能会引起安全问题； LiASF_6 因其中的As具有毒性且价格较高，而限制了它的应用；有机阴离子盐 LiCF_3SO_3 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及其同类物具有良好的电化学稳定性和适当的电导率，在一次锂电池中得到了应用，但由于它的价格较高和在充电时对正极集流体产生腐蚀，在锂离子电池中的应用目前还停留在研究阶段； LiPF_6 以较好的电导率、电化学稳定性和环境友好性而在商品化的锂离子电池中获得了应用，而其它电解质锂盐则多用于实验室研究中。电解质锂盐的研究和开发主要集中在三个方面：（1） $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及其类似物^[57]；（2）络合磷酸锂化合物；（3）络合硼酸锂化合物。 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 具有和 LiPF_6 相近的电导率，而且有较好的热稳定性和水解稳定性。但存在对铝或铜电极集流体的腐蚀^[58]。用具有较大分子半径的锂盐替代LiTFSI是改善LiTFSI对正极集流体腐蚀的一种重要方法。 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 都具有较大的分子半径，对正极集流体有较好的稳定性，如 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 的EC+THF电解液体系的对铝集流体的在4.4 V（相对于Li/Li⁺）以上^[59,60]。但 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 制备过程较为复杂，价格昂贵，对其在商品化锂离子电池中应用非常不利。 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 受到了人们较多的重视^[61,62]。 LiBF_4 和 LiPF_6 都有较好的环境友好性，但它们也都存在热稳定差和易水解的缺点^[63-65]。

通过控制阴离子结构在分子中引入其它吸电子基团,提高该类锂盐的热和水解稳定性,是新型电解质锂盐研究中的重要方法^[66]。先后被研究的络合硼酸锂类化合物有10余种^[67-74],其中LiBOB表现最优异的性能^[75,76]。但络合硼酸锂类化合物往往电导率较低,只能作为辅助电解质锂盐使用。络合磷酸锂化合物基本上是LiPF₆中的氟为三氟甲基或全氟烷基所取代,形成的新化合物^[77,78],其中LiPF₃(CF₂CF₃)₃具有较好的综合性能^[79-81]。虽然新型电解质锂盐的研究开发已取得了较多的成果,但从性能、价格和生产工艺等各个环节综合考虑, LiPF₆仍将是商业化锂离子电池采用的主要电解质锂盐。

有机溶剂主要包括碳酸酯、醚和羧酸酯等。目前烷基碳酸酯类有机溶剂在商品化的锂离子电池中获得了应用。这些烷基碳酸酯主要包括 EC (碳酸乙烯酯)、PC (碳酸丙烯酯)、DMC (碳酸二甲酯)、DEC (碳酸二乙酯) 以及 EMC (碳酸甲乙酯) 等,但没有那一种单独溶剂能够满足锂离子电池对有机溶剂的所有要求,因此典型的有机溶剂都是混合有机溶剂。新型有机溶剂开发是改善锂离子电池性能的一个重要途径,目前新型溶剂研究工作主要集中于不燃和阻燃有机溶剂两个方面。不燃有机溶剂就是通过在常用有机溶剂分子中,引进卤素原子降低有机溶剂的可燃性,甚至使其完全不燃^[82-84]。阻燃有机溶剂不仅本身不会燃烧,而且能够通过气相阻燃机理,也有可能同时通过凝聚相阻燃机理来阻止其它常规有机溶剂的燃烧,而受到较多的重视。如 TMP^[85,86] (三甲基磷酸酯) 本身就是优良的阻燃剂,采用它作为锂离子电池有机溶剂无疑可显著地提高电池的安全性。

虽然迄今为止并没有见到关于在商品化锂离子电池中使用添加剂的报道,但添加剂研究一直是有机电解液研究、开发中的一个热点。这是因为添加剂具有“用量小,见效快”的特点,少量的添加剂就能显著地改善电池的某些性能如电解液的电导率、电池的循环效率和可逆容量等,在基本不增加电池成本的基础上,就能显著改善电池的某些性能。有机电解液添加剂主要包括SEI膜成膜添加剂、过充电保护添加剂、配体添加剂(或称为导电添加剂)等。成膜添加剂能够优先在石墨负极上发生还原形成SEI膜,阻止溶剂共嵌入对电极的破坏,改善SEI膜组成,被研究过的SEI膜成膜添加剂主要有CO₂、N₂O、CO、聚硫阴离子S_x²⁻^[87]以及ES、PS、VC^[88]、硅烷^[89,90]、二甲基焦碳酸酯^[91]、VP (2-乙烯基吡啶)^[92]等。采用添加剂的方法来实现电池的过充电保护,对于简化电池制造工艺,降低电池生产成本

具有极其重要的意义。被研究过的此类添加剂主要有二茂铁及其衍生物^[93,94]、Fe、Ru、Ir或者Ce等的联吡啶或邻菲咯啉的金属络合物^[95]、联苯^[96]以及苯环上被两个甲氧基和一个卤素原子取代的芳香族化合物^[97]。配体添加剂能够增加电解液中LiPF₆的解离度，降低相互接触的离子对的浓度，从而改善有机电解液的热稳定性和提高有机电解液的电导率，以及降低在充电过程中溶剂对石墨负极的共插破坏和过度分解的可能性。被研究过的配体添加剂主要有硼基化合物^[98]、氮杂醚^[99]和冠醚^[100]等。

1.3 锂离子电池电极界面特性研究简述

1.3.1 锂电极/电解液界面特性

众所周知，锂电极在许多极性非质子溶剂体系中，具有明显的稳定性，这是由于在这些电解液中，它们被一层表面膜所钝化的缘故，人们将其称之为钝化膜或SEI膜（SEI模型），本文统一称之为SEI膜^[101,102]。在大多数电解液中，SEI膜主要由一些无机和有机盐组成，它的存在阻止锂电极和电解液的进一步反应，使锂电极具有明显的稳定性，这就是非水溶剂在一次锂电池中获得成功应用的原因。在金属锂二次电池中，覆盖在锂电极表面的SEI膜性能直接决定锂电极的电化学行为，电池的循环寿命强烈地依赖于锂的溶解/沉积过程中的不可逆容量，SEI膜的形成过程在其中起着重要的作用。这主要是由于以下原因造成的：（1）由金属锂和电解液组分之间的反应造成的腐蚀程度是由其表面SEI膜的钝化性能决定的^[103]；（2）锂的溶解-沉积过程必须通过SEI膜发生，而且锂离子通过SEI膜的迁移是锂沉积-溶解过程的速率控制步骤，它决定了锂沉积-溶解过程的均匀性。例如SEI膜的结构和组成均匀性越好，锂的沉积过程均匀性也就越好。当锂的沉积过程是均匀发生的时候，金属锂就可以在循环过程中避免被大部分腐蚀，这样锂电极就可以获得较好的循环效率。（3）锂离子能够通过SEI膜发生锂的沉积和溶解，但在溶解和沉积过程中，由于主要是由离子组分组成的SEI膜很难适应上述过程锂表面形态的变化，因此SEI膜发生破裂，导致了“裸锂”的产生，以及它与电解液的更进一步的反应。因此在锂的反复沉积-溶解过程中，锂和电解液组分不断被消耗，导致锂电极循环性能衰减^[104]。（4）SEI膜的破裂会导致形成一些高活性位，从而加速这些部位锂的沉积和溶解速度，导致锂电极表面电流分配的不均匀性和枝晶的生成，从而出现一系列的安全问题。这就是金属锂二次电池商

品化应用遭到失败的主要原因^[105]。事实上, 锂电极在几乎所有常用电解液体系如醚、烷基碳酸酯中循环效率都很低, 以致于很难在商品化的金属锂二次电池中获得应用。

(1) SEI 膜的结构与组成

对 SEI 膜结构和组成已进行了广泛地研究^[106-108], 现在普遍接受的锂电极表面 SEI 膜的模型为: (1) 内部由低氧化态的无机盐组成的致密部分; (2) 外部由有机层组成的多孔部分。X-射线光电子能谱 (XPS) 对锂电极在烷基碳酸酯基电解液中形成的 SEI 膜的深度剖析指出, SEI 膜为一具有马赛克状的多层结构, 越接近锂表面的钝化层, SEI 膜组分的氧化态就越低^[109]。对在 LiAsF₆ 基 DMC、干燥的 EC:DEC 和湿 EC:DEC 等电解液中新鲜制备的锂电极表面的 XPS 分析表明, 越接近 Li 表面 SEI 膜含有低氧化态的无机组分就越多。靠近锂电极表面的 SEI 膜主要由一些低氧化态的无机盐如 Li₂O、Li₃N、LiX (X=F、Cl 等) 组成, SEI 膜的外部则主要由一些高氧化态的组分如 ROLi、ROCO₂Li、LiOH、Li_xMF_z 等组成^[110]。扫描原子力显微镜 (AFM) 研究结果显示, 锂表面的纳米结构由晶粒间界、隆起线和平坦区域构成, 晶粒间界主要由 Li₂CO₃、Li₂O 以及电解液的还原产物如 LiCl 等组成, 它的结构中存在很多位错和缺陷。锂沉积过程中形态的改变主要是由于锂离子大量通过晶粒间界和隆起线扩散造成的。因此, 晶粒间界和隆起线在控制锂沉积形态, 如枝晶的生成中有着重要作用^[111]。扫描电子显微镜 (SEM) 和傅立叶变换红外光谱 (FTIRS) 研究结果显示, 锂几乎在所有的碳酸酯电解液中的电沉积都呈枝晶状, 在锂枝晶上形成的 SEI 膜外层主要由 LiOCO₂R、Li₂CO₃、LiOH 以及内层 Li₂O 组成。当电解液中含有少量 HF 时, 具有半球状的锂上的电沉积是非常光滑的。这些光滑的锂表面被一层非常薄的 (20~50Å) 由 LiF/Li₂O 层组成的表面膜所覆盖, 而且表面膜的组成与含有 HF 的碳酸酯溶剂的类型无关, 锂表面 SEI 膜的组成对少量 HF 的存在非常敏感, 这可能是因为在电解液中 LiF 是一种非常稳定的产物^[112]。

在有机电解液中, 锂电极表面 SEI 膜组成主要包括电解液的组分包括有机溶剂、锂盐阴离子、添加剂以及可能含有的杂质如 H₂O、HF 等在锂电极表面还原的不溶产物, 同时可能还含有锂电极表面原始组分 Li₂O、LiOH 和 Li₂CO₃ 与上述电解液组分的反应生成的不溶产物^[113]。总的来说, 在烷基碳酸酯基电解液中, 锂

电极表面SEI膜主要由 ROCO_2Li 组成,对环状溶剂来说,主要是烷基碳酸二锂^[114];对链状溶剂来说,主要是烷基碳酸单锂^[115,116]。对EC-DMC基电解液而言,可能存在一些烷氧基锂如 CH_3OLi 。在烷基碳酸酯-醚混合溶剂电解液中,锂电极SEI膜的主要组分是烷基碳酸酯的还原产物-烷基碳酸锂。但同时光谱学研究指出,即使在醚和烷基碳酸酯比率在1:1的情况下,醚也可以被还原并沉积到锂电极表面,成为SEI膜的组成部分,因此SEI膜组分中也含有一定量的烷氧基锂(ROLi)化合物,它们相对量的多少与溶剂的比率和所使用的特定溶剂有关^[117]。在贮存过程中,这些膜的老化过程将会使其组分发生变化。在纯溶剂或 LiClO_4 、 LiAsF_6 基电解液中,痕量的水将与碳负极表面组分 ROCO_2Li 反应,生成更加稳定的 Li_2CO_3 。在 LiBF_4 、 LiPF_6 基电解液中,锂盐分解产生的 HF 会和表面组分发生反应,生成 LiF ^[118],因此,在 LiClO_4 基电解液中,锂电极的SEI膜主要由 ROCO_2Li 、 Li_2CO_3 、卤化锂和 $\text{LiOH-Li}_2\text{O}$ 组成,而在 LiPF_6 基电解液中, LiF 是SEI膜的主要组分^[119]。

除溶剂的还原反应外,同时还存在锂盐的还原反应。但它们在锂电极表面化学中的重要程度与溶剂的反应活性有关。如在PC基电解液中,锂盐的还原反应不如在EC:DMC基电解液中那样显著。 AsF_6^- 被还原为 LiF 、 Li_xAsF_y 等; PF_6^- 被还原为 LiF 、 Li_xPF_y 等; $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 被还原为 LiF 、锂的氮化物以及锂的硫化物如 Li_2S 、 $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 Li_2SO_3 等^[120]。

(2) SEI膜的形成机制

SEI膜的形成过程主要可分为两种情况:(1)表面覆盖有原始钝化膜的锂电极;(2)表面无原始钝化膜的“裸锂”。

锂电极的表面总是覆盖一层原始的钝化膜,光谱学方法研究指出,锂原始表面膜具有双层结构,外层主要由 $\text{LiOH-Li}_2\text{CO}_3$ 组成,内层主要由 Li_2O 组成,在有机电解液中这一表面膜具有一定的稳定性^[121]。在锂电极与有机电解液的接触过程中,锂电极表面原始膜的主要组分 Li_2O (内层)和 LiOH 、 Li_2CO_3 (外层)会与亲电的溶剂分子如醚、烷基碳酸酯发生亲核反应,而使它部分地溶解在电解液中^[122]。随后表面膜的原始组分部分或全部地被金属锂与电解液组分的反应产物所取代,靠近金属锂界面的表面膜组分继续发生反应,在SEI膜靠近锂的内侧形成一层低氧化态组分,而外层的表面膜是一个动力学沉积的过程,形成一些高氧化态的组分,同时由于一些表面组分的溶解而产生多孔结构。在充放电循环过

程中, 锂的溶解会加速锂表面原始膜的破裂, 导致金属锂和电解液之间发生剧烈的反应。

由于金属锂具有很强的化学反应活性, 因此一般表面无原始钝化膜的“裸锂”往往都是在电解液中现场制备获得的锂表面。当表面无钝化层新制备的锂电极暴露在有机电解液中时, 所有的电解液组分都会毫无选择的与锂电极发生还原反应, 当一些还原产物已经沉积到锂电极表面上后, 它们将会阻碍这一过程, 这样进一步的反应将经由电子传递在比较有选择性的条件下进行, 这样进一步还原的电解液组分将具有很高的选择性, 从而导致锂电极表面形成的 SEI 膜具有多层结构。

经由上述过程在锂电极表面形成的 SEI 膜在随后的存贮过程中, 其结构和组成还会发生进一步的变化, 这些变化包括靠近锂表面的表面组分还原以及水的扩散, 使 SEI 膜组分水化。最后这一过程几乎是不可避免的, 即使是在只含有几十 ppm 水的电解液中也会发生。这是因为通常使用的电解液在锂电极表面形成钝化组分都是高度吸湿的, 因此水会从电解液中渗透到 SEI 膜中, 使其组分水化, 导致锂电极循环性能的衰减^[123]。同时水也会扩散到锂表面与锂直接反应。

总之, 在不同的电解液中, 锂电极表面发生不同的表面反应, 这些反应与溶剂、锂盐、杂质 (H_2O 、 HF 等) 以及反应产物在电解液中的溶解度有关, 它的形成过程是由溶剂、锂盐和杂质的还原过程之间的微妙平衡决定的, 锂电极表面最初形成的 SEI 膜一般都会经历老化过程, 而逐渐改变它的结构和性能。SEI 膜的多相化学结构导致了锂沉积的不均匀性, 在锂上的沉积越光滑和 (或) 立即被 SEI 膜有效钝化, 锂的循环效率就高。同时我们可以知道, 不易吸湿的 SEI 膜组分如 Li_2CO_3 、 LiF 是实现活性锂电极有效钝化的较好组分, 因而在有机电解液中存在 CO_2 或少量的 HF 能够明显的改善锂电极的性能^[124,125]。

(3) 锂盐、溶剂种类对锂沉积-溶解过程的影响

一个可逆性好的锂电池负极需要在其表面迅速形成一个化学组成均匀、锂离子迁移数高而且电子绝缘性能好的表面膜 (SEI 膜)。虽然 SEI 膜的形成速度的确非常快 (一般不超过 100ms)^[126], 但 SEI 膜的组成却通常很不均匀, 这主要是由于电解质锂盐和溶剂分子在不同的电位下以不同的速度分别沉积, 此外从化学组成的观点而言, 反应产物在锂电极表面的沉积也是不均匀的, 它导致 SEI

膜中存在大量电子电导率和锂离子电导率不相同的大量区域,从而引起 SEI 膜的厚度以及在随后循环过程中反应活性的不同。因此,溶剂和溶剂分子与锂盐阴离子对锂电极稳定性的不同是造成锂电极循环效率低下的一个重要原因。锂盐根据其阴离子的不同可分为两类:

稳定锂盐: LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 , 大约在 Li 的静态电势附近或更低电势下, 其锂盐阴离子才会发生分解。

不稳定锂盐: LiAsF_6 , 它在溶剂分解电势的同一区域内发生分解。

对稳定锂盐而言, 在锂电极循环过程中, 溶剂分子和锂盐阴离子分别在不同的电位下分解。这就意味着在充电过程中, 主要是溶剂在电极上分解, 形成一个无机/有机聚合物钝化层, 它会导致 SEI 膜电阻的明显增加。在放电过程中, 主要是锂盐阴离子分解, 形成以无机盐为主要组分的锂离子可导的钝化层。上述过程导致了钝化膜的离子电导率、电阻、厚度的不均匀性, 从而导致锂电极循环效率的低下。

对不稳定锂盐而言, 锂电极循环过程中, 溶剂和锂盐阴离子几乎都在相同的电位区域内发生分解。这就意味着, 锂电极在充放电循环过程中, 溶剂分子和锂盐阴离子同时分解在锂电极表面形成离子电导率、电阻、厚度比较均匀的 SEI 膜, 因而锂电极的循环效率也就比较高, 这一点已为选用 LiAsF_6 作为电解质锂盐的情况所证实。如在 LiAsF_6 -PC 电解液中锂的沉积形态要比在 LiClO_4 或 LiPF_6 基 PC 电解液中光滑, 与 LiClO_4 、 LiPF_6 基 PC 电解液相比, LiAsF_6 -PC 电解液中含有几百 ppm 的水, 会使使锂沉积形态变得粗糙^[127]。同时值得指出的是 Aurbach 等认为 LiAsF_6 作为电解质锂盐的优越性在于它能够在锂电极表面沉积 As 和 As 化物, 以修饰锂的沉积, 使它变得光滑均匀, 这可能也造成 LiAsF_6 作为金属锂二次电池电解质锂盐具有一定优越性的原因^[128]。

如果不选用 LiAsF_6 作为电解质锂盐 (它具有高毒性), 可通过在电解液中添加 HF, 使 SEI 膜中含有部分 LiF , 提高其离子电导率^[129]。添加一些活性非常高的添加剂如氟代烷烃, 也能够改善锂电极 SEI 膜均匀性和循环性能的作用。

综上所述, 形成均匀性好的 SEI 膜应具备以下特点^[130]:

- (1) 溶剂分子和锂盐阴离子应有相近的分解速度;
- (2) 锂电极在循环过程中, 溶剂分子和锂盐阴离子应在相近的电位下发生分

解;

(3) 添加活性添加剂能够改善稳定锂盐对锂电极性能的负面影响。

1.3.2 碳负极/电解液界面特性

目前商品化锂离子电池一般采用能够可逆嵌脱锂离子的石墨或无定形炭作为负极材料。在锂离子电池首次充放电过程中,有机电解液会在碳负极表面发生还原、分解,形成一层电子绝缘、锂离子可导的钝化层(solid electrolyte interphase, 简称 SEI),从而导致了电池首次充放电过程中,存在巨大的不可逆容量(往往超过 20%)。这已为使用叔丁基锂^[131]或萘基锂^[132]对碳黑电极进行化学预处理,基本上能够消除电极在首次循环过程中,由于 SEI 膜的形成而产生的不可逆容量所证实。文献中对碳负极在各种电解液体系中的研究表明,碳负极表面 SEI 膜的组成与在相同电解液中,锂电极和阴极极化至低电位的惰性电极上产生的 SEI 膜的组成非常相似,而且和锂电极一样在碳负极表面形成的 SEI 膜也具有多层结构^[133,134]。

由于锂离子的嵌入必然经由覆盖在碳负极上的 SEI 膜,因此 SEI 膜的特性包括它的电阻、阻止电解液进一步反应的能力、锂离子嵌入或电荷传递过程中的调整能力、以及一定的锂离子扩散能力等决定了锂离子嵌脱过程的动力学以及碳负极/电解液界面的稳定特性,从而决定了整个电池的性能,如循环寿命、自放电、额定速率以及电池的低温性能等^[135]。优良的 SEI 膜具有有机溶剂不溶性,允许锂离子自由地进出电极而溶剂分子无法穿越,能够有效阻止有机电解液和碳负极的进一步反应以及溶剂分子共插对电极的破坏,提高了电池的循环效率和可逆容量等性能。

(1) 碳负极/电解液界面稳定性

在锂离子开始嵌入碳负极前 ($>0.3\text{ V}$),溶剂分子就会在较高的电势下被还原,它们的还原产物沉积在碳负极表面形成 SEI 膜。与锂电极在充放电过程中其表面积和体积发生巨大变化相比,碳负极在锂离子的嵌脱过程中体积变化较小。因此当碳负极表面为一些钝化性能优良的 SEI 膜组分所覆盖时,稳定的、锂离子可导的 SEI 膜就在碳负极表面形成了,从而使锂离子在碳负极中的嵌脱过程显示出高度的可逆性。当溶剂的还原产物不能够实现对碳负极的有效钝化时,这时就

可能出现两种情况，一是溶剂分子和锂离子在石墨负极缺乏有效钝化的情况下，对石墨负极的共嵌入，从而导致石墨电极的剥落和无定形化，这种情况主要发生在有机溶剂反应活性较低的电解液如醚基电解液中；另一种情况是与PC相关的由于溶剂还原产物大量覆盖在石墨活性材料表面，使它们与石墨负极本体造成电绝缘，从而造成部分石墨电极活性材料的失活^[136,137]。这一过程的可能机理为：PC在石墨颗粒的端面的裂缝中还原生成 $R(OCO_2Li)_2$ 和丙烯气体时，会形成内部压力，导致石墨颗粒破裂，新鲜的活性反映面就会曝露在电解液中和电解液进一步发生反应。这一系列的过程最终导致石墨颗粒为电绝缘的表面膜所覆盖，从而去活化。

究竟溶剂的还原产物应该具有什么样的性能才能够实现对碳负极的有效钝化？至今尚未有统一的标准。一般认为它应该具有较好的热稳定性、化学稳定性，不易吸湿，良好的导锂性，不溶于任何有机溶剂，从而由它组成的SEI膜薄而致密。就目前已有的研究结果来说， Li_2CO_3 是一种较佳的SEI膜组分，它几乎具有上述所有优点。几种常见SEI膜组分的锂离子可导性的顺序为： $Li_2S_2O_5 \approx Li_2SO_3 > Li_2CO_3 > ROCO_2Li > ROLi$ ，钝化性能优良的SEI膜组分主要有 $(CH_2OCO_2Li)_2$ 、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_3 、 $Li_2S_2O_5$ 、 CH_3OLi 、 CH_3OCO_2Li 。一些热力学上稳定的组分如 Li_2O 、 LiF 、 $LiCl$ 、 Li_2S 对稳定上述组分有着重要意义，但它们导锂性能往往较差。因此它们在SEI膜中的大量出现，将导致电极界面阻抗较高，不利于电极性能的改善。从以上分析可以看出碳负极的性能强烈地依赖于电解液的组成，实现SEI膜对碳负极保护的最佳条件是在首次充放电过程中，使用活性较强的溶剂使其在锂离子嵌入碳负极($0.5 \sim 0.0 \text{ V vs } Li^+/Li$)以前($2 \sim 1 \text{ V vs } Li^+/Li$)，发生还原反应在碳负极表面形成锂离子可导、电子绝缘、致密的钝化膜。

(2) SEI 膜的形成机制

现在已普遍接受电解液的还原产物是构成石墨负极表面SEI膜的主要组分，然而关于石墨负极SEI膜的形成机制仍然存在争议。这种争议主要缘于这一现象的复杂性，因为含有多种组分的电解液中每一种组分都有各自不同的还原过程，即使对一种给定的电解液溶剂，许多相互竞争的反应途径也会导致完全不同的还原产物。此外，表面SEI膜的多相结构对溶剂还原的影响也还没有完全被阐明。

在解释PC的破坏性反应与EC的形成稳定的SEI膜的行为时，有两种完全不同

的物理模型。虽然每一种模型都能解释一定范围内的结果，但在SEI膜形成的细节方面存在很大的差别。Besendar等人^[138]认为溶剂能共嵌入石墨中形成三元石墨嵌入化合物 $[C_nLi(Sol)_y]$ ，它的分解产物决定了这些反应对石墨负极性能的影响。EC的还原产物能够形成稳定的SEI膜，即使是在石墨结构中也是如此。而PC的分解产物在石墨负极结构中施加一个层间应力，导致石墨电极结构的破坏。Inaba等^[139]通过用现场电化学STM对HOPG在1M LiClO₄基EC:DEC、EC:DME和PC电解液中的基面形态变化的研究，进一步证明了溶剂化锂离子的嵌入是形成稳定的SEI膜的必要条件。XRD的研究结果也证实在SEI膜形成过程中溶剂化锂离子会共嵌入石墨形成三元石墨嵌入化合物^[140]。另一种模型是由Peled提出，Aurbach等人^[141-144]在基于对电解液组分分解产物光谱分析的基础上发展起来的。认为初始SEI膜的形成控制了进一步的反应，宏观水平上的石墨电极的剥落是由于初始形成的SEI膜钝化性能较差以及溶剂分解产生气体造成的。这两种机制的最大差别在于SEI膜形成的第一步，即SEI膜的形成是从形成三元石墨嵌入化合物开始还是电解液在石墨负极表面发生电化学还原开始。

Jeong 等^[145,146]根据 AFM 对锂离子嵌入 HOPG 过程中的形态变化，提出在每一种电解液中，HOPG 表面膜的形成都包括两个步骤：（1）溶剂化锂离子的共嵌入和在石墨负极表面下的分解；（2）溶剂分子在负极基面直接分解沉积形成 SEI 膜。在 EC 基电解液中，确实也存在溶剂的共嵌入的问题，只不过在 EC 电解液中，溶剂的共嵌入不是那么强烈，它们的分解产物不会造成石墨电极结构的破坏。在首次充放电循环结束后，溶剂化锂离子对石墨负极的共嵌入就完全停止了，这是由于石墨层间的分解产物阻止了溶剂的进一步共嵌入。溶剂分子的共嵌入和它们在石墨层间的分解是产生石墨负极不可逆容量的一个主要原因。在 EC 基电解液中选择适当的共溶剂能够明显改善溶剂分子共嵌入的程度，因此选择适当的溶剂体系对改善石墨负极性能非常重要，如在 EC:DEC 电解液中溶剂的共嵌入程度要比在 EC、EC:DMC 电解液中深。而石墨负极基面上的沉积层（SEI 膜）对阻止溶剂分子的进一步分解有着重要的作用。

综合上述两种模型，Chung 等^[147]提出了另外一种包含溶剂共嵌入过程的 SEI 膜形成机制，即石墨负极表面 SEI 膜形成过程由一系列的反应组成，首先从最易还原的电解液组分开始，直到电荷传递到电解液组分的速度变得非常慢，如果这

时电解液组分的还原产物仍不能在电极表面建立钝化性能优良的 SEI 膜, 则当电极电位低至三元 GIC 在热力学能稳定存在时, SEI 膜的形成就通过三元 GIC 化合物的还原进行。当三元 GIC 化合物产生的层间应力超过石墨层间相互吸引的作用力, 石墨就发生剥落, 而当石墨负极具有非常优越的机械完整性或三元 GIC 化合物应力较小时, 石墨负极就不发生剥落, 这样 SEI 膜就可通过一系列的电解液还原反应继续形成, 可能其中还伴有锂离子的嵌入, 电解液溶剂的结构和石墨本体的性质是影响石墨负极剥落的两个主要因素。

(3) 溶剂还原机制

在锂电池中, 电化学还原的初始步骤是从电子从阴极极化的电极传递到溶剂化的锂离子开始的, 电荷从电极传递到与锂离子络合的溶剂分子的过程是一个释热反应, 反应热为 -3 eV 。这样产生的溶剂分子的自由基能够和周围的与锂离子络合的溶剂分子之间建立一种电荷交换平衡。随后的溶剂分解是从这一电荷交换平衡开始^[148]。此外这一过程中形成的可溶性还原化合物能够重新被氧化。通过控制上述电解液还原分解的初始反应, 能够改善锂和锂离子电池的性能^[149]。电荷从电极传递到与锂离子络合的溶剂分子需要一个空的分子轨道供电荷传递, 如果这一空轨道的能量较高, 或者说它的 LUMO 能量较高时, 电荷的传递只能在较低的电势下进行, 由于石墨电极通常都是在恒电流下进行锂化的, 因此它表面 SEI 膜的形成是一个具有高度选择性的过程, 也就是说, 反应活性最强的物质, 首先在较高电势下被还原, 它的还原产物沉积在碳负极表面上形成 SEI 膜, 也就抑制了其它活性较低的溶剂的还原, 这一点已为不同电位下石墨负极表面 SEI 膜的组成不同所证实^[150]。

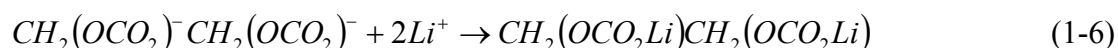
锂离子电池中所使用的溶剂主要是烷基碳酸酯, 在常用的烷基碳酸酯溶剂中, EC 具有最高的还原电位 (作为添加剂使用的 VC 除外)^[151]。因而在许多 EC 基电解液中如在 EC:DEC 或 EC:DMC 二元电解液中, SEI 膜的主要组分是 EC 的还原产物。在 EC 存在的情况下, DEC 或 DMC 不分解, 它们主要起到改善电解液的溶解性和电导率的作用, 对碳负极表面 SEI 膜的形成机制没有明显的影响作用^[152]。此外 EC 基电解液也是到目前为止文献所报道的与石墨负极相容性最好的电解液体系, 因而 EC 的还原机制得到了广泛的研究。Yoshida 等人^[153]认为

EC 在石墨负极上经历一个双电子过程发生还原, 主要生成 Li_2CO_3 和 C_2H_4 或 $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 和 CO 。Naji 等人^[154]报道, LiClO_4 -EC 电解液在沥青基碳纤维和天然石墨电极上的还原过程分两步进行, 在 1~0.8 V 范围内发生还原反应, 生成 LiCO_3 。随后在更低的电势下, 还原生成烷基碳酸锂。Arora 等人^[155]总结了 1998 年以前这方面的研究工作, 认为 EC 的还原过程如下

双电子还原过程



单电子还原过程



Wang 等人^[156,157]从理论上证明, EC 的还原过程的确包括一个单电子和双电子过程, 与锂离子络合的 $\text{EC}(\text{Li}^+(\text{EC})_n)$ 首先被还原为离子对中间体, 随后 C-O 键发生均裂, 生成与锂离子相络合的自由基。自由基的不同的终止反应导致 EC 经历不同的还原过程, 形成不同的还原产物。但由于其它产物易溶于有机电解液中或含量较少, $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 成为沉积在碳负极上 EC 的主要还原产物。

(4) 锂盐对 SEI 膜性能的影响

文献中在论述 SEI 膜的形成机制的过程中, 无论是溶剂共嵌入模型还是溶剂直接分解模型几乎都没有涉及锂盐阴离子的还原对 SEI 膜性能的影响。虽然 Aurbach 等人也认为锂盐阴离子也会在碳负极上还原, 但其还原产物在 SEI 膜的形成中并不起到关键性的作用。然而 Ryu 等人^[158]认为, 当在还原过程中锂盐阴离子和溶剂分子同时发生还原时, 锂盐阴离子的还原过程就可能影响与溶剂还原过程相关的 SEI 膜沉积的致密性、均匀性和钝化性能。如果锂盐阴离子和溶剂分子同时还原沉积到石墨电极表面形成 SEI 膜, 它们就会相互影响其沉积过程从而降低 SEI 膜的钝化性能, 相应的如果溶剂分子的还原过程不受锂盐阴离子还原过程的影响, 其 SEI 膜的性能就会得到改善。在 EC:DEC 基电解液中, 当锂盐为 LiAsF_6 时, 因为它有较强的反应活性, 相应的其 SEI 膜性能优于锂盐为 LiPF_6 或

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 。Morigaki等人^[159]研究了MCMB在 LiPF_6 、 LiBF_4 和 LiClO_4 的EC:DMC电解液中的界面现象。现场AFM观察结果显示, 锂盐阴离子的种类强烈影响着石墨基体的形态变化。这可能与首次充放电循环中电池的不可逆容量损失有关。在 LiPF_6 基电解液中石墨负极的膨胀最为剧烈。Edström等人^[160]则发现在碳负极如石墨、MCMB、碳黑上形成的SEI膜的热稳定性与电解质锂盐的类型有关。当使用 LiSO_3CF_3 作为锂盐时, SEI膜热破坏的温度为 104°C , LiTFSI 时为 120°C , LiBF_4 时为 58°C , LiPF_6 时为 102°C 。Lee等则研究发现^[161], 当锂离子电池保存在 80°C 下的温度时, 在 LiPF_6 -EC:DEC电解液中碳负极上的SEI膜的热行为表现为周期性的破坏、再形成的循环过程。这可由阻抗谱图的振荡变化反映出来, 这种热不稳定主要是由 LiPF_6 的分解产物 PF_5 引起的, PF_5 与SEI膜组分发生反应, 导致SEI膜的破坏, 一部分石墨表面随后就会暴露在电解液中, 加速了其和电解液的反应, 从而形成新的SEI膜, 这种SEI膜被破坏和再形成的过程导致了阻抗谱的振荡行为。因此当电池在较高温度下使用时, 锂盐的种类可能影响着SEI膜的稳定性。Herstedt等^[161]报道, 当石墨负极表面SEI膜的组成中含有较多锂盐的还原产物时, 往往伴随着较高的容量衰减。

(5) 影响SEI膜性能的其他因素

如前面述及, SEI膜作为电极材料与电解液在电池充放电过程中的反应产物, 它的组成、结构、致密性与稳定性在很大程度上由电解液的性质决定, 但同时也受到电极材料、温度、循环次数以及充放电电流密度的影响。

负极材料的各种性质, 包括材料种类、电极组成及结构、形态特别是表面形态对SEI膜的形成有着至关重要的影响。人们对各种类型的碳负极材料, 包括热解碳、碳纤维、石油焦、人造石墨和天然石墨等进行了深入研究^[162-165], 结果表明材料的石墨化程度和结构有序性不同, 所形成SEI膜的各种性质也不同; 即使对同一种碳材料, 微粒的表面不同区域(基础面和边缘面), 所形成的SEI膜也有很大差异。

一般认为, 高温条件会使SEI膜的稳定性下降和电极循环性能变差, 这是因为高温时SEI膜的溶解和溶剂分子的共嵌入加剧, 而低温条件下SEI膜趋于稳定。Ishii等人^[166]在优化低温处理条件时发现, 在 -20°C 时生成SEI膜循环性能最好, 这是因为低温时形成的SEI膜致密、稳定, 并且阻抗较低。Andersson^[167]等人

认为在高温条件下, 原来的SEI膜会遭到严重破坏, 并在原来的膜上生成一层新的“宏观膜”(macroscopic layer)。宏观膜并不能像SEI膜一样覆盖于整个碳微粒的表面, 结构也不完整, 所以稳定性变差。而他们的另一篇文献^[168]则认为高温条件下, 原来的膜进行结构重整, 膜的溶解与重新沉积使新的膜具有多孔的结构, 从而使得电解液与电极产生进一步接触并继续还原。目前在锂离子电池制造商中普遍采用的化成后在30~60℃之间保温老化, 以改善电池的循环性能和优化电池的贮存性能, 就是基于在较高温度下SEI膜的结构重整之说。

电极表面的反应是一个钝化膜形成与电荷传递的竞争反应。由于各种离子的扩散速度不同和离子迁移数不同, 所以在不同的电流密度下进行电化学反应的主体就不相同, 膜的组成也不同。Dollé及其合作者^[169]在研究SEI膜时发现, 电流密度对膜的厚度影响不大, 却使得膜的组成截然不同。低电流密度时, Li_2CO_3 首先形成, 而 ROCOOLi 则延迟到电极放电结束前才开始形成; 高电流密度时, ROCOOLi 没有在膜中出现, 膜中只含有 Li_2CO_3 , 这使得膜的电阻变小, 电容增大。Ota等人^[170]采用色谱-质谱联用研究SEI膜时发现: 在高电流密度条件下, 锂离子开始插入时(0.8 V vs Li^+/Li)无机膜层就开始形成, 有机膜层则后形成; 而在低电流密度时, SEI膜中找不到无机层。

(6) 碳负极在长期循环过程中的稳定性

在有机电解液中, 即使石墨负极表面存在稳定的SEI膜, 但在长期循环过程中锂化石墨电极和电解液之间仍不可避免的存在小规模反应, 这是其长期循环过程中容量衰减的主要机制, 它导致了更多的表面组分沉积到石墨负极表面, 而使其在以后的充放电循环过程中石墨电极的表面阻抗不断增加。这是因为锂离子嵌入过程中, 石墨颗粒体积的增大, 导致SEI膜的应力发生变化, 由于锂盐沉积物组成的SEI膜的粘弹性是有限的, 石墨负极的表面钝化也不可能是完美无缺的, 所以在锂离子嵌脱过程中石墨负极表面形态的变化, 导致SEI膜的破裂几乎是不可避免的。因此在每一次循环过程中, 石墨电极和电解液之间都会存在小规模、不断的反应以修复被破坏的SEI膜, 这些小规模的反应逐渐消耗掉电池中有限的锂和电解液。而且这种SEI膜的破坏和修复, 导致了在长期循环过程中SEI膜的增厚, 不仅会增加电化学反应的电阻, 而且会增加石墨颗粒与集流体之间, 以及石墨颗粒与石墨颗粒之间的电阻, 导致电极容量的衰减^[171,172]。在这种情况下,

石墨负极容量的衰减往往不是由于活性材料结构的破坏,而是由于活性材料在全充或全放电过程中,需要太高的过电位。因此当石墨负极活性材料基体保持稳定时,它的容量衰减主要是由于它的表面现象造成的^[173]。

1.3.3 过渡金属氧化物正极/电解液界面特性

对SEI膜的研究,最初主要集中在负极方面。而事实上,在正极表面亦有SEI膜存在,这层钝化膜在正极电化学循环过程中同样具有很重要的作用。但相对负极来说,由于其电化学性能表现得不明显,厚度较薄,直接观察有困难,所以一直未能引起人们的足够重视,直到近期这方面的工作才逐渐开展。正极表面SEI膜的形成同样伴随和影响电池的充放电过程,它能够阻止电解液组分在正极表面进一步发生反应,提高它们的氧化电位^[174];但也增加了正极/电解液的界面阻抗,降低电池的可逆容量和循环效率^[175,176]。因此可以说,锂离子电池的正极材料 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 的电化学行为,在一定程度上,与Li-C负极相似,强烈地依赖于它们的表面化学性质。

(1) SEI 膜的结构与组成

与锂电电极或石墨负极表面 SEI 膜的组成相似,正极材料表面 SEI 膜的组成同样强烈地依赖于电解液的组成以及其中所含有的杂质。电解液溶剂的种类强烈地影响着 SEI 膜的稳定性和导电性能。正极的其它组成材料如聚合物粘结剂、导电碳黑以及正极组成成分在一定范围内的变化对正极/电解液界面反应几乎没有任何影响。Aurbach 等人^[113]认为,经历循环后的正极材料表面的 SEI 组分中,部分组分可能来源于有机溶剂在负极上的还原产物。Eriksson 等人^[177]对 LiMn_2O_4 正极材料与有机电解液之间的相互作用研究发现,循环过程对表面膜中组份的种类影响很小,正极材料在电解液中论是否经历充放电循环,其表面膜中元素的组成几乎是不变的。正极材料在电解液中,无论是否经历充放电循环,其表面都会发生一些化学和/或电化学反应,循环过程可能只是造成物质传递而更有利于界面反应的发生。 LiMn_2O_4 正极表面初始形成的 SEI 膜的厚度不能够完全阻止正极/电解液界面反应,随着正极循环次数或正极在电解液中保持时间的增加, LiMn_2O_4 正极表面 SEI 膜厚度会不断增加。因此在电池循环过程中,电解液不断被消耗,造成电池性能的下降。在常温下, LiMn_2O_4 正极材料在 LiPF_6 基电解液中无论是否经历充放电循环,其表面 SEI 膜都主要由溶剂反应产生的聚醚以及锂

盐反应产生的 LiF 、 Li_xPF_y 、 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 等组成。当使用 LiBF_4 基电解液时,可能由于电解液中 HF 含量较低,电极表面膜中碳酸盐类组分增加。同时他们在基于对 LiMnO_4 电极在电解液中贮存和循环时的表面分析,以及 DSC、XRD、SEM 等的研究基础上,提出了在升高温度的条件下 LiMnO_4 电极表面的 SEI 膜模型:最靠近电极活性材料的是一层聚合物或聚碳酸酯,随后是一层 LiF ,最外层是沉积的 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 和磷的氧化物 (LiPF_6 基电解液)。影响 SEI 生成的因素主要有温度、贮存电势以及电极表面的原始表面膜的组成等,电化学循环过程对表面膜的组成没有影响。与在常温下相比,升高温度不会引起新的表面反应,只会加速表面反应的发生。正极表面膜的厚度会随贮存时间、循环次数和温度的增加而增加。由于 SEI 膜的最内层部分是由有机物组成的,溶剂可以进一步的通过它到达电极材料表面,从而导致电解液与电极活性材料的不断反应。因此解决溶剂在正极材料上的不断氧化和整个电池阻抗增加的关键问题应该是在正极材料表面预先形成一个稳定的无机物表面膜^[178]。

(2) 正极材料表面 SEI 的形成机制

类似于对锂电电极或石墨电极/界面现象的研究,已报道的正极电解液方面的研究工作多集中于对 SEI 的形成机制、组分表征。从已有的文献来看,正极材料表面的形成主要存在三种机制:(1) 锂离子再嵌入引起的溶剂氧化;(2) 正极材料和溶剂之间的亲核反应;(3) 在没有外加电压存在的条件下,锂离子从正极活性材料中的自发脱嵌引起的还原反应。

有机电解液组分在正极上的氧化长期以来被认为是造成正极性能衰减的主要原因之一,在电解液组分的选择上起到过重要的作用^[179]。Huang 等报道^[180],在 $\text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}(2:1 \text{ v/v})$ 电解液中, LiMn_2O_4 电极的不可逆容量损失主要是由其内在的氧化还原机制引起的。在所有的充电状态及 $21\sim 55^\circ\text{C}$ 范围内,升高温度或延长贮存时间,都会导致严重的锂离子共嵌入形成 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。Mn 的溶解造成的不可逆容量损失虽然存在,但在较高充电状态下,它不是主要因素。锂离子再嵌入反应导致电解液的消耗是影响贮存过程中 LiMn_2O_4 电极容量衰减的主要原因。Matsuo 等^[181]发现,在超过 60°C 的温度下, LiMn_2O_4 薄膜电极暴露在纯溶剂 DMC 中,会导致电极完全失去活性。但 XRD 结果显示电极活性材料结构的没有改变;CSAFM、Raman、SERS 等进一步的研究结果表明,表面现象是造成

电极电化学活性衰减的主要原因,随着温度的升高,一方面 LiMn_2O_4 薄膜电极的表面导电性会逐渐消失,电极表面 Mn_2O_3 的浓度不断增加;另一方面 SERS 的研究结果明确显示电极表面形成了一层绝缘薄膜,它主要由 LiMn_2O_4 薄膜电极活性材料与电解液发生亲核反应产生的含有醇基、羧基、碳酸酯等具有聚合物结构的混合物组成;当在较高的温度下(70°C), LiMn_2O_4 薄膜电极曝露在 $\text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$ 电解液中,其表面同样会形成一层薄的绝缘的 SEI 膜。与在纯溶剂 DMC 中相比,在 $\text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$ 电解液中,SEI 膜的形成伴随着电极结构的破坏和部分电极材料的溶解。Raman 和 XRD 结果指出,薄膜电极活性材料的一部分转化为 $\lambda\text{-MnO}_2$ 。上述研究结果显示了电解液中的 LiPF_6 或其中可能含有的杂质如 H_2O 、 HF 等参与了 LiMn_2O_4 薄膜电极的表面反应。因此在 $\text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$ 电解液中, LiMn_2O_4 薄膜电极的表面反应可能包含以下过程:首先 Mn^{4+} 氧化 DMC 或 EC 生成 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$,随后 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 将会进一步发生分解,生成 MnO 、 Li_2MnO_3 或 MnO 、 Li_2O 和 $\lambda\text{-MnO}_2$,所有上述过程都会导致 Mn 价态的升高及结构的破坏,使它们对溶剂具有更强的氧化性。如果 SEI 膜是多孔的、锂离子可导的,整个氧化反应会一直继续到 LiMn_2O_4 与溶剂完全反应生成 $\lambda\text{-MnO}_2$ 为止。此外 HF 的存在会加速 Mn(III) 离子的歧化反应,生成 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} ,其 Mn^{2+} 会溶解到电解液中。

Aurbach 等^[182]研究了 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 正极活性材料在纯溶剂或有机电解液中的界面现象发现,原始 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 正极活性材料表面总是被一层 Li_2CO_3 原始膜所覆盖,当它们与纯溶剂混合物相接触时,这些原始膜具有一定的稳定性,使它们对正极活性材料具有一定的保护作用。锂盐阴离子或其它杂质对正极的表面化学有着重要的影响,正极活性材料在电解液中,相比于在纯溶剂中表面化学几乎没有任何改变,它的表面化学发生很大的改变。可能是由于电解液中的一些酸性杂质如 HF ,破坏和溶解了活性材料表面的 Li_2CO_3 原始膜,从而溶剂和正极活性材料之间能够发生反应。因此在电解液中,正极材料表面的 SEI 膜主要由与电解液相关的表面组分,如 ROLi 、 ROCO_2Li 、聚碳酸酯以及锂盐的还原产物如 LiF 以及含有 P-F 键、As-F 键或 SO_2CF_3 基团的组分等所组成。 LiNiO_2 电极对电解液表现出比 LiMn_2O_4 电极对电解液更强的反应活性。一般而言, LiNiO_2 电极的阻抗高于 LiMn_2O_4 电极。总的来说,在 EC:DMC 基 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 电解液中,以在 LiAsF_6 基电解液中,正极材料 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4

的表面 SEI 膜最为稳定, 电极阻抗也最低。在 LiPF_6 基电解液中, HF 起着重要的作用, 由于表面组分 LiF 的沉积, 导致它们界面阻抗较高。尤其是在含有酸性杂质的电解液中, 电极阻抗将增加。

Ostrovskii 等^[183, 184]用扩散反射 FTIR 技术研究了表面原始 Li_2CO_3 表面膜的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 正极/有机电解液的界面现象。研究表明, 在没有外加电压存在的情况下, 正极/电解液界面反应主要是有机溶剂和电解质锂盐在正极表面的还原, 并认为发生上述反应的主要原因是锂离子从正极活性材料中的自发脱嵌引起。这些表面反应的速率和类型主要与正极的表面化学及电解液的种类有关。 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 材料的表面自发反应速度较慢, 反应的产物主要是一些无机物, 在 $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ 电解液中, 其表面 SEI 膜主要由 Li_2CO_3 、含 Cl-O 键的组分以及 ROCO_2Li 等化合物组成; 在 $\text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$ 电解液中, 其表面 SEI 膜主要由含有 P-O 和 P-F 键的一些组分如 Li_xPF_y 化合物以及 LiF 组成, 此外可能也含有溶剂分子的聚合物。相比较而言, LiMn_2O_4 材料表现出对电解液较强的反应活性, 无论在 PC 基还是 EC:DMC 基电解液中, 都能够引起溶剂分子的强烈聚合。

Wang 等^[185, 186]最近报道, LiCoO_2 贮存纯溶剂或电解液中, 锂离子可从 LiCoO_2 中自发化学脱嵌生成电化学惰性的 Co_2O_3 和 Co_3O_4 , 脱嵌的锂离子和 Co^{3+} 一起造成溶剂分子的氧化, 致使在其表面形成一层较厚的 SEI 膜。

研究正极的 SEI 膜是对研究负极 SEI 膜的继续。深刻了解正极 SEI 膜的形成机理及特征, 并结合对负极 SEI 膜的认识, 有利于整体评价 SEI 膜在锂离子电池中的作用, 获得两极间相互影响的规律, 同时也为进一步改善锂离子电池的性能提供一种更为全面的理论指导。

1.3.4 SEI 膜的模拟

(1) SEI 膜的模拟模型和等效电路

基于以上 SEI 膜形成的机理, 人们提出了数种模型去模拟它。其中最著名的即为“固体电解质界面膜”模型。这种模型如今已被学术界所认可, 成为解释锂离子电池电极界面钝化膜现象时引用率最高的模型。其它的模型有聚合物电解质界面膜模型(PEI)、固体聚合物层模型(SPL)和紧密成层模型(CSL)等。

图1-2给出四种模型的结构示意和等效电路图。固体电解质界面膜模型即 SEI 模型, 是各种模型中最著名的一种, 最早由 Peled^[102]建立。在分析锂二次电池的金

属锂负极时,他认为当锂与电解液接触时,会在锂负极上形成一钝化层,其厚度为15-25Å,其中包括一些电极与电解液反应产生的不溶性产物,它在电极与电解液之间起到隔膜的作用,具有固体电解质的特征,故称之为“固体电解质界面膜”。Garreau^[187]等人进一步研究指出,电极上的钝化膜是在电极与电解液接触后很短时间内形成的,锂离子通过SEI膜这个保护层的过程是电极动力学过程中决定速率的步骤。这层膜具有以下特征:(1)高的反应电阻(至少100 Ω), (2)低的界面容抗(几μF), (3)在几百个mV内符合Tafel直线。聚合物电解质界面膜(polymer electrolyte interphace, PEI)是由Thevenin和Garreau提出的^[188]。在用恒电流、恒电压及交流阻抗等电化学方法分析负极界面时,他们认为在有些含低量残留水分的有机电解液中形成的钝化膜,其行为与SEI膜不同,该钝化膜解释为一种含有多孔聚合物膜的界面层更为适合,这种解释即为PEI理论。该模型主要观点包括:(1)电极表面不是均匀光滑的;(2)电极表面被分成两个部分,即活性部分与非活性部分,其中活性部分存在于聚合物膜孔的底部,可以通过孔中的电解液参与电极反应,而非活性部分则被聚合物膜中的固体部分所覆盖,不与电解液接触,所以不能直接参与表面的电极反应过程;(3)电极表面活性部分的行为由电荷传递过程所控制。固体聚合物层模型(solid polymer layer, SPL)^[108]认为,在电极表面的钝化层中包含聚合物电解质和一些分散于聚合物电解质中的固体化合物,这种界面层具有SEI膜和PEI膜的性质,实际是二者的混合物。紧密分层模型(compact stratified layer, CSL)^[108]认为,电极的表面层由两个亚层构成:第一个亚层是与电极表面相连的固体电解质层;而第二亚层则与溶液相连,该亚层可能是固体电解质层,也可能是聚合物电解质层。这两个亚层具有明显不同的电导率和电容率。

以上模型是基于金属锂电池而得到的;对于负极材料为石墨时,这些模型依然适应,特别是SEI膜模型,在解释碳负极时得到了广泛的应用。

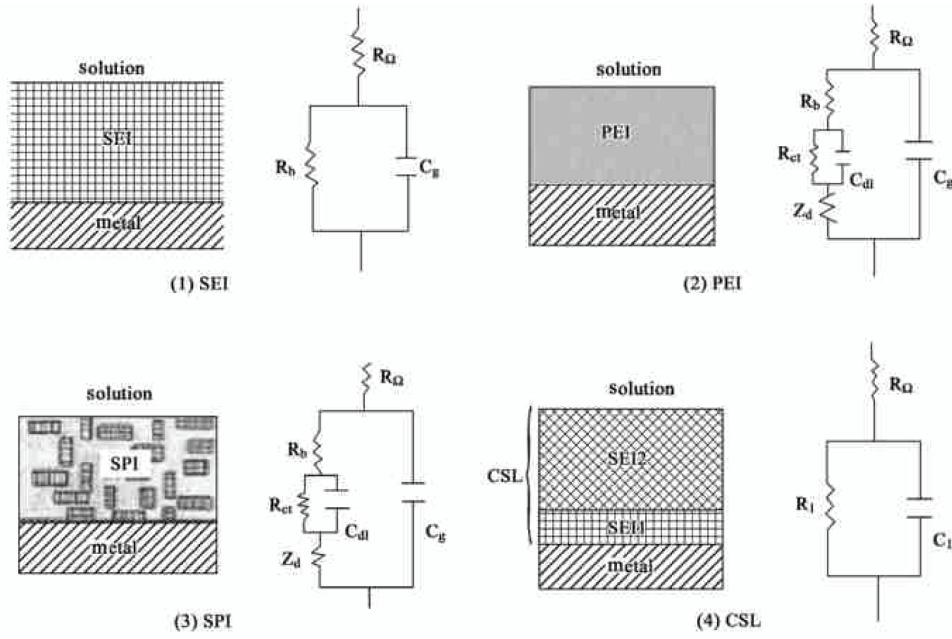


图 1-2 SEI 膜模型和等效电路图

(2) SEI膜动力学^[102,189]

锂离子通过SEI膜的沉积-溶解过程包括三个步骤：（1）在阴极极化过程中锂离子除去溶剂化分子，通过膜-液界面的传递，进入SEI膜中的空位；（2）锂离子通过SEI膜的迁移；（3）到达金属表面，从金属获得电子，成为金属晶格的一部分。如果假定锂离子通过SEI膜的迁移是决速步骤，那么就可以采用描述离子在固体中迁移过程的等式（1-7）来描述SEI膜的动力学过程^[190,191]。

$$i = 4zFav \exp(-W/RT) \sinh(azFE/RT) \quad (1-7)$$

其中 a 为离子跳跃半距离（the jump's half distance）， v 为晶格振动频率， z 是离子电荷，对锂离子来说等于1； W 是离子跳跃能垒， n 是离子的浓度， E 是电场， F 是Faraday常数。

当所有的电势降都发生在SEI膜上时，

$$\eta = \eta_{SEI} = El \quad (1-8)$$

其中 l 为SEI的厚度。在平衡电位 $\eta = 0$ 时，表观电流密度为0，交换电流密度可表示为，

$$i_0 = 2zFav \exp(-W/RT) \quad (1-9)$$

在高电场下， $azF\eta > RTl$ ，就得到类似Tafel行为的表达式，

$$i = i_0 \exp(azF\eta/RTl) \quad (1-10)$$

在低电场下，对等式(1-10)进行线性化，就可得到类似欧姆行为的表达式，

$$i = 4.6i_0\eta/b \quad (1-11)$$

其中 b 与从等式(1-10)获得的Tafel斜率类似，

$$b = 2.3RTl/azF \quad (1-12)$$

从而SEI膜的平均电阻可表示为，

$$\rho/A = R_{film}/l = b/4.6i_0l = RT/2AzFi_0 \quad (1-13)$$

其中 A 为电极的表面积， $R_{film} = \eta/I$ 为SEI膜的电阻以及 $I = iA$ 。对金属锂电极表面的SEI膜而言，其平均电阻值在 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级。

(3) SEI膜的生长速率^[102,192]

SEI膜的生长过程可分为两种极端的情况：（1）锂电极表面的SEI膜不是完全均匀的，即锂电极表面存在锂离子溶解阳极区域和电子穿过SEI膜导致溶剂还原的阴极区域，这种情况一般出现在实际的电池体系中，这是因为实际电池体系中往往存在一些杂质，它们导致了阴极区域的存在；（2）锂电极表面的SEI膜是完全均匀的，其表面不存在阴极区域，在这种情况下，电子通过SEI膜扩散至电解液一侧成为决速步骤。

对于第一种情况，这一过程的推动力来自金属锂与电解液组分之间的电势差 ΔV_{M-S} ，作为一种近似的情况，我们假定：（1）腐蚀电流服从欧姆定律；（2）SEI膜的电子电导率（ ρ_e ）随时间变化保持不变。则腐蚀电流密度可表示为，

$$i_{corr} = \Delta V_{M-S} / \rho_e l \quad (1-14)$$

其中 l 为SEI膜的厚度，如果假定腐蚀反应的全部产物都沉积到锂电极上，形成了一个均匀的膜，那么可以得到，

$$\frac{dl}{dt} = Ki_{corr} \quad (1-15)$$

其中 K 为常数，从等式（1-14）和（1-15）可得，

$$\frac{dl}{dt} = \frac{K\Delta V_{M-S}}{\rho_e l} \quad (1-16)$$

对 (1-16) 式积分可得,

$$l = \left(l_0^2 + \frac{2K\Delta V_{M-S}}{\rho_e} \cdot t \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-17)$$

其中当 $t = 0$ 时, $l = l_0$ 。等式 (1-17) 即为 SEI 生长的抛物线定理。

对于第二种情况, 电子通过 SEI 膜扩散至电解液一侧成为决速步骤时, 腐蚀电流密度遵循下式,

$$i_{corr} = \frac{FDC_0}{l} \quad (1-18)$$

其中 D 为电子在 SEI 膜中的扩散系数, C_0 为靠近金属一侧 SEI 膜中电子的浓度。从等式 (1-18) 和 (1-15) 可得,

$$\frac{dl}{dt} = \frac{KFDC_0}{l} \quad (1-19)$$

积分后可得,

$$l = (l_0^2 + 2KFDC_0 t)^{\frac{1}{2}} \quad (1-20)$$

虽然上述两种机制都可获得 SEI 膜厚度随时间均呈抛物线增长的增长规律, 但这只是一种高度近似的结果。在实际电池体系中, 由于 ρ_e 和 D 均可能随 l 改变而改变, SEI 膜可能会发生破裂、不均匀等从而导致 SEI 膜的增长偏离抛物线定理。

1.4 本论文的研究起因和设想

SEI膜是伴随着锂二次电池的发展而广泛展开的一个重要的研究领域。深入理解SEI膜的形成机理与电化学特征, 对指导研究锂二次电池容量衰减原理以及相对应的电池材料的改性都具有重要的理论意义。随着锂离子电池的进一步广泛应用, 研究电极的SEI膜将仍然是一个很重要的方向, 特别是对正极材料的SEI膜以及使用不同粘合剂(特别是水性粘合剂)时正负极SEI膜的研究都处于起步阶段, 更多原位研究方法也尚待拓展。因此这方面工作的深入开展无论从理论上还是对应用开发的指导上都具有极其重要的意义。

基于以上考虑, 本文主要开展了以下几个方面的工作:

- (1) 系统地研究了石墨负极/电解液界面特性。首先从研究石墨负极的首次阴极极化过程的阻抗谱特征入手,先后研究了不同电池体系(三电极电解池、两电极扣式电池),不同粘合剂(油性、水性)、不同集流体(铜箔、泡沫铜)对阻抗谱特征的影响;其次研究了电解液杂质甲醇对石墨负极性能和 SEI 膜成膜机制的效应,以及温度和添加剂 VC 对 SEI 膜成膜机制的作用;最后探讨了循环过程对石墨负极性能和 SEI 膜成膜机制的影响。
- (2) 研究了 LiCoO_2 正极/电解液界面特性。首先探索了不同组成的 LiCoO_2 正极在电解液中贮存和随后充放电过程 SEI 膜生长的规律、感抗产生的机制、电荷传递电阻和电子电导率随电位的变化特征;其次研究了在不同电解液中贮存对 LiCoO_2 正极循环性能的影响;最后研究了 SEI 膜、电荷传递电阻和电子电导率随温度变化的规律。
- (3) 合成与表征了 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物,研究了温度对尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物正极/电解液界面特性的影响。重点探讨了掺杂和温度对尖晶石 LiMn_2O_4 电化学性能和正极/电解液界面性能的作用。

参考文献

- [1] 雷永泉主编, 新能源材料, 天津大学出版社(2000).
- [2] C -C Hsienu, L -C Lee. The research and development of ecomaterials in Taiwan. *Materials and Design*, 2001, 22: 129-132.
- [3] R M Dell, Batteries, fifty years of materials development, *Solid State Ionics*, 2000, 134: 139-158.
- [4] M Broussely. Lithium batteries R&D activities in Europe. *Journal of Power Sources* 81-82 1999 137-139.
- [5] B Irwin. Weinstock. Recent advances in the US Department of Energy's energy storage technology research and development programs for hybrid electric and electric vehicles. *Journal of Power Sources* 110 (2002) 471-474.
- [6] M. Broussely. Recent developments on lithium ion batteries at SAFT. *Journal of Power Sources* 81-82 1999 140-143.
- [7] J M Tarascon, and M Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414: 359-367.
- [8] Y Nishl. The Development of Lithium Ion Secondary Batteries. *The Chemical Record*, 2001, 1: 406-413.
- [9] A Dearing. Technologies supportive of sustainable transportation. *Annu. Rev. Energy Environ.* 2000, 25: 89-113.
- [10] K Tamura, Tatsuo Horiba. Large-scale development of lithium batteries for electric vehicles and electric power storage applications. *Journal of Power Sources* 1999, 81-82: 156-161.
- [11] T. Iwahori, Y. Ozaki, A. Funahashi, et al.. Development of lithium secondary batteries for electric vehicles

- and home-use load leveling systems. *Journal of Power Sources* 1999,81–82: 872–876.
- [12] S Yoda, K Ishihara. The advent of battery-based societies and the global environment in the 21st century. *Journal of Power Sources* 1999,81–82:162–169.
- [13] B V Ratnakumar, M C Smart, A Kindler, et al.. Lithium batteries for aerospace applications:2003 Mars Exploration Rover. *Journal of Power Sources*,2003,119–121: 906–910.
- [14] B V Ratnakumar, M C Smart, C K Huang, et al.. Lithium ion batteries for Mars exploration missions. *Electrochimica Acta* ,2000,45:1513–1517.
- [15] B Huang, C C Cook, S Mui, et al.. High energy density, thin film, rechargeable lithium batteries for marine field operations. *J Power Sources*,2001,97-98:674-676.
- [16] Christophe P. The rechargeable battery market 2003-2008[C]. The Sixth China International Battery Fair, 2004.
- [17] M Wakihara. Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering R*,2001,33:109-134.
- [18] M. Stanley Whittingham. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.*,2004,104: 4271-4301.
- [19] R Koksang, J Barker, H Shi, M Y Saïdi. Cathode materials for lithium rocking chair batteries. *Solid State Ionics*, 1996,84:1-21.
- [20] G Amatucci and J -M Tarascon. Optimization of insertion compounds such as LiMn_2O_4 for Li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149(12):K31-K46.
- [21] 周恒辉, 慈云祥, 刘昌炎. 锂离子电池电极材料研究进展[J]. *化学进展*, 1998,10(1):85-93.
- [22] B Scrosati. Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochimica Acta*,2000, 45: 2461–2466.
- [23] M Broussely, P Biensan, B Simon. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries. *Electrochimica Acta*, 1999, 45:3-22.
- [24] B Scrosati. The Italian contribution to battery science and technology. *J. Power Sources*, 2003,116:4–7.
- [25] Y Nishi. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *J. Power Sources*, 2001, 100:101–106.
- [26] M M Thackeray. Manganese oxides for lithium batteries. *Prog. Solid St. Chem.*1997,25:1-71.
- [27] S B Schougaard, J Bréger, M Jiang, et al.. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ —A high-Rate, high-capacity cathode for lithium rechargeable batteries. *Adv. Mater.* **2006**, 18:905–909.
- [28] Y -K Sun, S -T Myung, M -H Kim, et al.. Synthesis and characterization of $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$ with the microscale core-shell structure as the positive electrode material for lithium batteries. *J. Am. Chem. Soc.*,2005,127(38): 13411-13418.
- [29] Y -K Sun, S -T Myung, H -S Shin, et al.. Novel core-shell-structured $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$ via coprecipitation as positive electrode material for lithium secondary batteries. *J. Phys. Chem. B*,2006,110:6810-6815.
- [30] C Delacourt, L Laffont, R Bouchet, C Wurm, et al.. Toward Understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in LiMPO_4 (M = Fe, Mn) electrode materials. *J. Electrochem. Soc.*, 2005,**152** (5):A913-A921.
- [31] M Takahashi, H Ohtsuka, K Akuto et al.. Confirmation of long-term cyclability and high thermal stability of LiFePO_4 in prismatic lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2005,152(5):A899-A904.
- [32] R Dominko, J M Goupil, M Bele, et al.. Impact of LiFePO_4/C Composites Porosity on Their Electrochemical Performance. *J. Electrochem. Soc.*, 2005,152 (5):A858-A863.
- [33] J L Tirado. Inorganic materials for the negative electrodes of lithium-ion batteries: state-of -the-art and future prospects. *Materials Science and Engineering R*,2003,40:103-136.
- [34] M Endo, C Kim, K Nishimura, et al.. Recent development of carbon materials for Li ion batteries. *Carbon*,2000,38:183–197.

- [35] 任建国,王科,何向明等. 锂离子电池合金负极材料的研究进展.化学进展,2005,17(4):597-603.
- [36] M M Thackeray, J T Vaughey, C S Johnson, et al.. Structural considerations of intermetallic electrodes for lithium batteries. J. Power Sources,2003,113:124-130.
- [37] Robert A. Huggins. Lithium alloy negative electrodes. J. Power Sources, 1999, 81-82:13-19.
- [38] Y Yu, C -H Chen, J -L Shui, and S Xie. Nickel-foam-supported reticular CoO-Li₂O composite anode materials for lithium ion batteries. Angew. Chem. 2005, 117:7247-7251.
- [39] Robert A. Huggins. Alternative materials for negative electrodes in lithium systems. Solid State Ionics 152-153 (2002) 61- 68.
- [40] K Kinoshita, K Zaghib. Negative electrodes for Li-ion batteries. J. Power Sources,2002, 110: 416-423.
- [41] M. Noel, V. Suryanarayanan. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes. Journal of Power Sources 111 (2002) 193-209.
- [42] B A Johnson, R E White. Characterization commercially available lithium-ion batteries. J Power Sources, 1998,70:48-54.
- [43] J Xu, H Tanaka, M Kurihara, et al.. Influence of active surface on electrochemical properties of mesocarbon microbeads powders. J Power Sources, 2004,133:260-262.
- [44] G Chung, H Kim, S Yu, et al. Origin of graphite exfoliation, an investigation of the important role of solvent cointercalation[J]. J. Electrochem. Soc., 2000,147 (12): 4391 - 4398.
- [45] L J Fu, H Liu, C Li, et al.. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries. Solid State Sciences,2006, 8:113-128.
- [46] M Yoshio, H Wang, K Fukuda, et al. Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as Lithium-ion battery anode material[J]. J. Electrochem. Soc.,2000,147(4):1245-1250.
- [47] T Tsumura, A Katanosaka, I Souma, et al.. Surface modification of natural graphite particles for lithium ion batteries. Solid State Ionics,2000,135:209-212.
- [48] H Huang, E M Kelder, J Schoonman. Graphite-metal oxide composites as anode for Li-ion batteries. J power Sources,2001,97-98:114-117.
- [49] G X Wang, J Yao, H K Liu, et al.. Electrochemical characteristics of tin-coated MCMB graphite as anode in Lithium-ion cells. Electrochimica Acta 50 (2004) 517-522.
- [50] T Nakajima, J Li, K Naga, et al.. Surface structure and electrochemical properties of surface-fluorinated petroleum cokes for lithium ion battery. J Power Sources,2004,133: 243-251.
- [51] Y P Wu, C Jiang, C Wan and R Holze. Anode materials for lithium ion batteries from mild oxidation of natural graphite. J Appl Electrochem, 2002, 32: 1011-1017.
- [52] B M Way, J R Dahn. The effect of Boron substitution in carbon on the intercalation of lithium in Li_x(B_xC_{1-x})₆ [J], J Electrochem Soc, 1994, 141(4): 907-912.
- [53] C S Wang, G T Wu, X B Zhang, et al. Lithium insertion in carbon-silicon composite materials produced by mechanical milling [J], J. Electrochem. Soc., 1998, 145(8): 2751-2758.
- [54] A M Wilson, J R Dahn. Lithium insertion in carbons containing nano-dispersed silicon[J], J. Electrochem. Soc., 1995,142(2):326-332.
- [55] K Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. Chem. Rev.,2004,104:4303-4417
- [56] D Aurbach, Y Talyosef, B Markovsky, et al.. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. Electrochimica Acta,2004,50:247-254.
- [57] B Mandal, T Sooksimuang, B Griffin, et al.. New lithium salts for rechargeable battery electrolytes. Solid State Ionics,2004,175:267-272.

- [58] L J Krause, W Lamanna, J Summerfield, et al. Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for Li-ion cells[J]. *J Power Sources*, 1997, 69: 320-325.
- [59] M B Armand, E K Cherkaoui and M Fozia. Bis perhalogenoacyl- or sulfonyl-imides of alkali metals, their solid solutions with plastic materials and their use to the constitution of conductor elements for electrochemical generators[P]. U.S. Pat. No. 4,505,997. Mar. 19, 1985.
- [60] L A Dominey, V R Koch and T J Blakley. Thermally stable lithium salts for polymer electrolytes[J]. *Electrochim. Acta*, 1992, 37: 1551-1554.
- [61] X Wang, E Yasukawa and S Kasuya. Electrochemical properties of tetrahydropyran-based ternary electrolytes for 4V lithium metal rechargeable batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 813-819.
- [62] L J Krause, W Lamanna, J Summerfield, et al.. Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells[J]. *J. Power Sources*, 1997, 68: 320-325.
- [63] C L. Campion, W Li, and B L. Lucht. Thermal decomposition of LiPF₆-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(12): A2327-A2334.
- [64] E -S Hong, S Okada, T Sonoda, et al.. Thermal stability of electrolytes with mixtures of LiPF₆ and LiBF₄ used in lithium-ion cells. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(11): A1836-A1840.
- [65] C. G. Barlow. Reaction of Water with Hexafluorophosphates and with Li Bis(perfluoroethylsulfonyl)imide Salt. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, 2 (8): 362-364.
- [66] S Peter and I Nikolai. Lithium fluorophosphate and their use as conducting salts[P], U.S. Pat. No. 6,210,830, April 3, 2001.
- [67] H Markusson, P Johansson, and P Jacobsson. Electrochemical stability and lithium ion-anion interactions of orthoborate anions (BOB, MOB, BMB), and presentation of a novel anion: tris-oxalato-phosphate. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(4): A215-A218.
- [68] J W. Johnson and M. S Whittingham. Lithium closoboranes as electrolytes in solid cathode lithium cells[J]. *J Electrochem Soc*, 1980, 127: 1653-1654.
- [69] 韩景立, 刘庆国. 锂离子电池电解质溶液的研究[J]. *电化学*, 2000, 6(1): 116-118.
- [70] J Barthel, R. Buestrich, E Carl, et al.. A new class of Electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium secondary battery electrolytes. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(11): 3572-3575.
- [71] J Barthel, R Buestrich, E Carl, et al. A new class of Electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium secondary battery electrolytes[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(11): 3866-3870.
- [72] Y Sasaki, S Sekiya, M Handa and K Usami. Chelate complexes with boron as lithium salts for lithium batteries electrolytes[J]. *J Power Sources*, 1999, 79: 91-96.
- [73] Y Sasaki, M Handa, S Sekiya and K Usami. Application to lithium battery electrolyte of lithium Chelate compound with boron[J]. *J Power Sources*, 2000, 97-98: 561-565.
- [74] Y Sasaki, M Handa and K Kurashima, et al. Application of lithium organoborate with salicylic ligand to lithium battery electrolyte[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(9): A999-A1003.
- [75] T. R. Jow, K. Xu, M. S. Ding, S. S. Zhang, J. L. Allen, and K. Amine. LiBOB-based electrolytes for Li-ion batteries for transportation applications. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(10): A1702-A1706.
- [76] K Xu, S Zhang, T R Jow, et al.. LiBOB as salt for lithium-ion batteries a possible solution for high

- temperature operation. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002,5(1):A26-A29.
- [77] F Kita, H Sakata, A Kawakami, et al. Electronic structures and electrochemical properties of $\text{LiPF}_6\text{-(CF}_3)_n$ [J]. *J Power Sources*, 2001,97-98:581-583.
- [78] M Schmidt, U Heider, A Kuehner, et al.. Lithium fluoroalkylphosphates:a new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2001,97-98:557-560.
- [79] J S Gnanaraj, M D Levi, Y Gofer, et al.. $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$:a salt for rechargeable lithium ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2003,150(4):A445-A454.
- [80] R Oesten, U Heider, M Schmidt. Advanced electrolytes. *Solid State Ionics*, 2002,148:391– 397.
- [81] J S Gnanaraj, E Zinigrad, L Asraf, et al.. On the use of $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP) solutions for Li-ion batteries. Electrochemical and thermal studies. *Electrochemistry Communications*, 2003,5:946–951.
- [82] Y Keiichi, S Takako, H Akio. Fluorine-substituted cyclic carbonate electrolytic solution and battery containing the same[P]. U.S.Pat.No. 6010806, Jan.4, 2000.
- [83] Y Keiichi, H Akio, F Akio, et al. Carbonate compounds, non-aqueous electrolytic solutions and batteries comprising non-aqueous electrolytic solutions[P]. U.S.Pat.No. 5847188, Dec.8, 1998.
- [84] J Arai, H Katayama and H Akahoshi. Binary mixed solvent electrolytes containing trifluoropropylene carbonate for lithium secondary batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2002,149(2):A217-A226.
- [85] X Wang, E Yasukawa, and S Kasuya. Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries: II .The use of an Amorphous carbon anode[J]. *J Electrochem Soc*, 2001,148(10):A1066-A1071.
- [86] X Wang, E Yasukawa, and S Kasuya. Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries: I.fundamental properties[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001,148(10):A1058-A1065.
- [87] J O Besenhard, M W Wagner and M Winter. Inorganic film-forming electrolyte additives improving the cycling behaviour of metallic lithium electrodes and the self-discharge of carbon-lithium electrodes[J]. *J Power Sources*, 1993,43-44:413-420.
- [88] H Buqa, A W̄ursig, J Vetter, et al.. SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2006,153:385–390.
- [89] G Schroeder, B Gierczyk, D Waszak, et al.. Vinyl tris-2-methoxyethoxy silane – A new class of film-forming electrolyte components for Li-ion cells with graphite anodes. *Electrochem Comm*, 2006,8:523–527.
- [90] B Markovsky, A Nimberger, Y Talyosef, et al.. On the influence of additives in electrolyte solutions on the electrochemical behavior of carbon/ LiCoO_2 cells at elevated temperatures. *J Power Sources*, 2004,136:296–302.
- [91] M. D. Levi, E. Markevich, C. Wang, M. Koltypin, and D. Aurbach. The effect of dimethyl pyrocarbonate on electroanalytical behavior and cycling of graphite electrodes. *J Electrochem Soc*, 2004,151(6):A848-A856.
- [92] S Komaba, T Itabashi, T Ohtsuka, et al.. Impact of 2-vinylpyridine as electrolyte additive on surface and electrochemistry of graphite for $\text{C/LiMn}_2\text{O}_4$ Li-ion cells. *Journal Electrochem Soc*, 2005, 152(5):A937-A946.
- [93] M N Golovin, D P Wilkinson, J T Dudley, et al.. Application of metallocenes in rechargeable lithium

- batteries for overcharge protection[J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139(1):5-10.
- [94] K M Abraham, D M Pasyuariello and E B Willstand. n-Butyferrocence for overcharge protection of secondary lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1996, 137:1856-1861.
- [95] C S Cha, X P Ai and H X Yang .Plopyridine complexes of iron used as redox shuttles for overcharge protection of secondary lithium batteries[J]. J Power Sources, 1995, 54:255-258.
- [96] L Xiao, X Ai, Y Cao, H Yang. Electrochemical behavior of biphenyl as polymerizable additive for overcharge protection of lithium ion batteries. Electrochimica Acta, 2004, 49: 4189-4196.
- [97] M Adachi, K Tanaka, and K Sekai. Aromatic compounds as redox shuttule additives for 4 V class secondary lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(4):1256-1261.
- [98] H S Lee, X Q Yang, C L Xiang, et al. The sythesis of a new family of boron-based anion receptors and the study of their effect on ion pair dissociation and conductivity of lithium salts in nonaqueous solution[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, Vol. 145, No. 8: 2813-2818.
- [99] K Tasaki, S Nakamura. Computer simulation of LiPF_6 salt association in Li-ion battery electrolyte in the presence of an anion trapping agent. J Electrochem Soc, 2001, 148: A984-A988.
- [100] Shu Z. X., Mcmillan R.S., Murray J.J., et al. Effects of 12 crown 4 on the electrochemical intercalation of lithium into graphite[J]. J. Appl. Electrochem., 1996, 41: 2753-2759.
- [101] G E Blomgren. Electrolytes for advanced batteries. J Power Sources, 1999, 81-82: 112-118.
- [102] E Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. J Electrochem Soc, 1979, 126(12): 2047-2051.
- [103] Y Ein-Eli, D Aurbach. The correlation between the cycling efficiency, surface chemistry and morphology of Li electrodes in electrolyte solutions based on methyl formate. J Power Sources, 1995, 54: 281-288.
- [104] D Aurbach. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. J Power Sources, 2000, 89: 206-218.
- [105] Y S Cohen, Y Cohen, D Aurbach. Micromorphological studies of lithium electrodes in alkyl carbonate solutions using atomic force microscopy. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 12282-12291.
- [106] E Peled. Mossbauer spectroscopy of electrode deposited tin-nickle alloys and thermally prepared Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn , Ni_3Sn_4 . J Electrochem Soc, 1979, 126: 204-208.
- [107] E Peled, D Goldnitsky, G Ardel, et al. Advanced model for solid electrolyte interphase of lithium electrode in liquid and polymer electrolytes. J Electrochem Soc, 1997, 144: L208-L210.
- [108] J G Thevenin, R H Muller. Impedance of lithium electrode in a propylene carbonate electrolyte. J Electrochem Soc, 1987, 134: 273-280.
- [109] D Aurbach, I Weissman, A Schechter. X-ray photoelectron spectroscopy studies of lithium surfaces prepared in several important electrolyte solutions. a comparison with previous studies with previous studies by forier transform infrared spectroscopy. Langmiur, 1996, 12(16): 3991-4007.
- [110] A Schechter and D Aurbach. X-ray photoelectron spectroscopy study of surface films formed on Li electrodes freshly prepared in alkyl carbonate solutions. Langmuir, 1999, 15(9): 3334-3342.
- [111] K -i Morigaki, A Ohta. Analisis of the surface of lithium in organic electrolyte by atomic force microscopy, fourier transform infrared spectroscopy and scanning auger electron microscopy. J Power

- Sources, 1998,76:159-166.
- [112] S Shiraishi, K Kanamura, Z -i Takehara. Study of the surface composition of highly smooth lithium deposited in various carbonate electrolyte containing HF. *Langmuir*, 1997, 13: 3542-3549.
- [113] D Aurbach, B Markovsky, M D Levi, et al. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries. *Journal of Power Sources*, 1999, 81-82: 95-111.
- [114] G V Zhuang, K Xu, H Yang, et al.. Lithium ethylene dicarbonate identified as the primary product of chemical and electrochemical reduction of EC in 1.2 M LiPF₆/EC:EMC electrolyte. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109: 17567-17573.
- [115] A Kominato, E Yasakawa, N Sato, et al. Analysis of surface films on lithium in various organic electrolytes. *J Power Sources*, 1997, 68: 471-475.
- [116] D Aurbach, Y Ein-Eli, B Markovsky et al. The study of Electrolyte solution based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, Vol. 142, No. 9: 2873-2882.
- [117] D. Aurbach, Y. Gofer The Behavior of Lithium Electrodes in Mixtures of Alkyl Carbonates and Ethers . *Journal of Electrochemical Society*, 1991, 138: 3529-3535.
- [118] D Aurbach, Y Ein-Ely, A Zaban. The surface chemistry of lithium electrode in alkyl carbonate solutions. *Journal of The Electrochemistry Society*, 1994, 141: L1-L3.
- [119] D Aurbach, Y Cohen. The application of atomic force microscopy for the study of Li deposition process. *Journal of The Electrochemistry Society*, 1996, 143: 3525-3532.
- [120] D Aurbach, A zaban, Yosef Gofer, et al. Recent studies of the lithium-liquid electrolyte interface electrochemical, morphology and spectral studies of a few important systems[J]. *Journal of Power Souces*, 1995, 54: 76-84.
- [121] K Kanamura, S Shiraishi, H Tamura, et al. X-ray photoelectron spectroscopic analysis and scanning electron microscopic observation of the lithium surface immersed in nonaqueous solvents. *Journal of The Electrochemistry Society*, 1994, 141: 2379-2385.
- [122] K.-i. Morigaki. Analysis of the interface between lithium and organic electrolyte solution. *Journal of Power Sources*, 2002, 104: 13-23.
- [123] J Barthel, M Wühr, W Sauerer. et al. The influence of water on the cycleability of lithium in 2-methyltetrahydrofuran-based electrolytes. *Journal of The Electrochemistry Society*, 1993, 140: 6-11.
- [124] D Aurbach, O Chusid. In situ FTIR spectroscopy studies of surface films formed on Li and nonactive electrodes at low potentials in Li salt solutions containing CO₂. *Journal of The Electrochemistry Society*, 1993, 140: 155-157.
- [125] T Osaka, T Momma, T Tajima. et al. Enhancement of lithium anode cyclability in propylene carbonate electrolyte by CO₂ addition and its protective effect against H₂O impurity. *Journal of The Electrochemistry Society*, 1995, 142: 1057-1060.
- [126] D Rahner. The role of anions, solvent molecules and solvated electrons in layer formation processes on anode materials for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 358-361.
- [127] D Aurbach, Y Cohen. Morphological studies of Li deposition processes in LiAsF₆/PC solutions by in situ atomic force microscopy. *J. Electrochem Soc*, 1997, 144: 3355-3360.

- [128] D Aurbach, A Zaban, Y Gofer. Et al. Studies of Li anodes in electrolyte system 2Me-THF/THF/Me-Furan/LiAsF₆. J Electrochem Soc, 1995, 142: 687-695.
- [129] K Kanamura, H Tamura, S Shiraishi, et al. Morphology and chemical compositions of surface films of lithium deposited on a Ni substrate in nonaqueous electrolytes. J Electroanal Chem, 1995, 394: 49-62
- [130] D Rahner, S Machill, K Siury. Passivity of lithium in organic solvents. J Power Sources, 1997, 68: 69-74.
- [131] M G Scoot, A H Whitehead, J R Owen. Chemical formation of a solid electrolyte interface on the carbon electrode of a Li-ion cell. Journal Electrochem Soc, 1998, 145: 1506-1510.
- [132] K Takei, K Kumai, Y Kobayashi, et al. An X-ray photoelectron spectroscopy study on the surface film on carbon black anode in lithium secondary cells. Journal of Power Sources, 1995, 54: 171-174.
- [133] D Aurbach, J S Gnanaraj, M D Levi, et al. On the correlation among surface chemistry, 3D structure, morphology, electrochemical and impedance behavior of various lithiated carbon electrodes. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 92-96.
- [134] M D Levi, and D Aurbach. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium. J. Phys. Chem. B, 1997, 101: 4630-4640.
- [135] B V Ratnakumar, M C Smart, S Surampudi. Effects of SEI on the kinetics of lithium intercalation. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 137-139.
- [136] Doron Aurbach, Maxim Koltypin, and Hanan Teller. In Situ AFM Imaging of Surface Phenomena on Composite Graphite Electrodes during Lithium Insertion. Langmuir 2002, 18, 9000-9009.
- [137] D Zane, A Antonimi, M Pasquaci. A Morphological study of SEI film on graphite electrode. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 146-150.
- [138] J O Besenhard, M Winter, J Yang, et al. Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes. Journal of Power Sources, 1995, 54: 228-231.
- [139] M Inaba, Z Siroma, Y Kawatate, et al. Electrochemical scanning tunneling microscopy analysis of the surface reactions on graphite basal plane in ethylene carbonate-based solvents and propylene carbonate. Journal of Power Sources, 1997, 68: 221-226.
- [140] M R Wagner, J H Albering, K -C Moeller, et al. XRD evidence for the electrochemical formation of Li⁺(PC)_yC_n⁻ in PC-based electrolytes. Electrochem Comm, 2005, 7: 947-952.
- [141] M E. Spahr, T Palladino, H Wilhelm, A Würsig, D Goers, H Buqa, M Holzappel, and P Nova'k. Exfoliation of graphite during electrochemical lithium insertion in ethylene carbonate-containing electrolytes. Journal Electrochem Soc, 2004, 151(9): A1383-A1395.
- [142] D Aurbach, M D Levi, E Levi, et al. Failure and stabilization mechanisms of graphite electrodes. J. Phys. Chem. B, 1997, 101: 2195-2206.
- [143] D Aurbach, B Markovsky, I Weissman, et al. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries. Electrochimica Acta, 1999, 45: 67-86.
- [144] D Aurbach, A Zaban, Y Ein-Ely, et al. Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems. Journal of Power Sources, 1997, 68: 91-98.

- [145] S -K Jeong, M Inaba, T Abe, et al. Surface film formation on graphite negative electrode in lithium-ion batteries, AFM study in an ethylene carbonate-based solution. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A989-A993.
- [146] S -K Jeong, M Inaba, Y Iriyama, et al. Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AM study on the effects of co-solvents in ethylene carbonate-based solutions. *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 1975-1992.
- [147] G -C Chung, H -J Kim, S -I Yu, et al. Original of graphite exfoliation, an investigation of the important role of solvent cointeraction. *Journal Electrochem Soc*, 2000, 147: 4391-4398.
- [148] E Endo, M Ata, K Tanaka. et al. Electron spin resonance study of the electrochemical reduction of electrolyte solutions for lithium secondary batteries. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 3757-3764.
- [149] E Endo, K Tanaka, and K Sekai. Initial reaction in the reduction decomposition of electrolyte solutions for lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(11): 4029-4033.
- [150] S Mori, H Asahima, H Suzuki, et al. Chemical properties of various organic electrolytes for lithium rechargeable batteries, I. characterization of passivating layer formed on graphite in alkyl carbonate solutions. *J Power Sources*, 1997, 68: 59-64.
- [151] X Zhang, R Kostecki, T J Richardson, et al. Electrochemical and infrared studies of the reduction of organic carbonates. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(12): 1341-1345.
- [152] Y Kida, A Kinoshita, K Yanagida, et al. A study on cycle performance of lithium secondary batteries using lithium nickel-cobalt composite oxide and graphite/coke hybrid carbon. *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 1691-1696.
- [153] H Yoshida, T Fukunaga, T Hazama, et al. Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging. *Journal of Power Sources*, 1997, 68: 311-345.
- [154] A Naji, J Ghanbaja, B Humbert, et al. Electroreduction of graphite in LiClO_4 -ethylene carbonate electrolyte. Characterization of the passivating layer by transmission electron microscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 1996, 63: 33-39.
- [155] P Arora, R E White, M Doyle. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145(10): 3647-3667.
- [156] Y Wang, P B Balbuena. Theoretical studies on cosolvation of Li ion and solvent reductive decomposition in binary mixtures of aliphatic carbonates. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2005, 102: 724-733.
- [157] Y. Wang, S Nakamura, M Ue, et al. Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: reduction mechanisms of ethylene carbonate. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 11708-11718.
- [158] Y-G Ryu, S-I Pyun. Passivation kinetics of surface films formed on a graphite electrode in organic lithium salts solutions as a function of lithium salt anion type. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 433: 97-105.
- [159] K -i Morigaki. In situ analysis of the interfacial reactions between MCMB electrode and organic electrolyte solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 103: 253-264.
- [160] K Edström, A M Andersson, A Bishop, et al. Carbon electrode morphology and stability of the passivation layer. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 87-91.
- [161] M Herstedt, D P Abraham, J B Kerr, K Edström. X-ray photoelectron spectroscopy of negative electrodes from high-power lithium-ion cells showing various levels of power fade. *Electrochimica*

- Acta,2004,49:5097-5110.
- [162] E Peled, D Golodnitsky. SEI on lithium, graphite, disorder carbons and tin-based alloys, P Balbuena, Y Wang (Eds.), Lithium-ion batteries Solid-electrolyte interphase, Imperial college press and world scientific publishers,2004.
- [163] E Peled, D Golodnitsky, A Ulus, et al.. Effect of carbon substrate on SEI composition and morphology, Electrochimica Acta,2004,50:391-
- [164] E Peled, D Bar Tow, A Merson, A Gladkich, L Burstein and D Golodnitsky. Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies. J Power Sources , 97-98 :52-57.
- [165] B Laik, A Chausse, R Messina, M G Barthes-Labrousse, J Y Nedelec, C Le Paven-Thivet and F Grillon. Analysis of the surface layer on a petroleum coke electrode in tetraglyme solutions of lithium salts. Electrochimica Acta,2001,46:691-700.
- [166] Masashi Ishikawa, Yuko Tasaka, Nobuko Yoshimoto and Masayuki Morita. Optimization of physicochemical characteristics of a lithium anode interface for high-efficiency cycling: an effect of electrolyte temperature. J Power Sources,2001,97-98: 262-264.
- [167] A M Andersson, K Edström, N Rao and Å Wendsjö. Temperature dependence of the passivation layer on graphite. J Power Sources,1999,81-82:286-290.
- [168] Andersson A M, Edstrom K. Chemical composition and morphology of the elevated temperature SEI on graphite. J . Electrochem. Soc.,2001,148(10):A1100-1109.
- [169] M Dollé, S Grugeon, B Beaudoin, L Dupont and J- M Tarascon. In situ TEM study of the interface carbon/electrolyte. J Power Sources,2001,97-98:104-106.
- [170] Hitoshi Ota, Tomohiro Sato, Hitoshi Suzuki and Takao Usami. TPD-GC/MS analysis of the solid electrolyte interface (SEI) on a graphite anode in the propylene carbonate/ethylene sulfite electrolyte system for lithium batteries. J Power Sources,2001,97-98:107-113.
- [171] C Wang, I Kakwom, A J Appleby, et al. In situ investigation of electrochemical lithium intercalation into graphite powder. J Electroanal Chem,2000,489:55-67.
- [172] C Wang, A J Appleby, F E Little. Charge-discharge stability of graphite anodes for lithium-ion batteries. J Electroanal Chem,2001,497:33-46.
- [173] M Koltypin, Y S Cohen, B Markovsky, et al. The study of lithium insertion-deinsertion processes into composite graphite electrolytes by in situ atomic force microscopy(AFM).Electrochem Comm,2002,4:17-23.
- [174] Moshkovich M, Cojocaru M, Gottlieb H E, Aurbach D. The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS. Journal of Electroanalytical chemistry, 2001,497:84-96.
- [175] Zhang S S, Xu K, Jow T R. Formation of solid electrolyte interface in lithium nickel mixed oxide electrodes during the first cycling. Electrochemical and Solid-state letters,2002,5:A92-A94.
- [176] S S Zhang, K Xu, T R Jow. Understanding formation of solid electrolyte interface film on LiMn_2O_4 electrode. J Electrochem Soc,2002,149(12):A1512-A1526.
- [177] Eriksson T, Andersson A M, Bishop A G, Gejke C, Gustafsson T and Thomas J O. Surface analysis of

- LiMn₂O₄ electrodes in carbonate-based electrolytes. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(1):A69-A78.
- [178] Eriksson T, Andersson A M, Gejke C. Influence of temperature on the interface chemistry of Li_xMnO₄ electrodes. Langmuir, 2002, 18:3609-3619.
- [179] 庄全超, 刘文元, 武山等. 锂及锂离子蓄电池有机电解液研究进展. 化学通报(网络版), 2002, 65(10):w74.
- [180] Huang H, Vincent C A and Bruce P G. Capacity loss of lithium manganese oxide spinel in LiPF₆/ethylene carbonate-dimethyl carbonate electrolytes. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(2):481-485.
- [181] Matsuo Y, Kostecki R, McLarnon F. Surface layer formation on thin-film LiMn₂O₄ electrodes at elevated temperatures[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(7):A687-A692.
- [182] Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, Salitra G, Gofer Y, Heider U, Oesten R, and M Schmidt. The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y host materials (M=Ni, Mn). J Electrochem Soc, 2000, 147:1322-1331.
- [183] Ostrovskii D, Ronci F, Scrosati B, Jacobsson P. Reactivity of lithium battery electrode materials toward non-aqueous electrolytes: spontaneous reactions at the electrode-electrolyte interface investigated by FTIR. Journal of Power Sources, 2001, 103:10-17.
- [184] Ostrovskii D, Ronci F, Scrosati B, Jacobsson P A. FTIR and Raman study of spontaneous reaction occurring at the LiNi_yCo_(1-y)O₂ electrode/non-aqueous electrolyte interface[J]. J Power Sources, 2001, 94:183-188.
- [185] Z Wang, X Huang, L Chen. Characterization of spontaneous reactions of LiCoO₂ with electrolyte solvent for lithium-ion batteries. J Electrochem Soc, 2004, 151(10):A1641-1652.
- [186] Z Wang, L Chen. Solvent storage-induced structural degradation of LiCoO₂ for lithium ion batteries. J Power Sources, 2005, 146:254-258.
- [187] M J Garreau. Cyclability of the lithium electrode. J Power Sources, 1987, 20(1-2):9-17
- [188] J G Thevenin. Passivating films on lithium electrodes. An approach by means of electrode impedance spectroscopy. J Power Sources, 1985, 14(1-3):45-52.
- [189] D Aurbach and Y S Cohen. Identification of surface films on electrodes in non-aqueous electrolyte solutions: spectroscopic, electronic and morphological studies, Y Wang (Eds.), Solid-electrolyte interphase, Imperial college press and world scientific publishers, 2004.
- [190] S Wernick, and R Pinner. The surface treatment and finishing of Aluminum and its alloys, Vol. 1, 4th edition (Robert Draper, Teddington, England, 1972).
- [191] A K Vijh. Electrochemistry of metals and semiconductors: the application of solid state science to electrochemical phenomena (Marcel Dekker, New York, 1973.), eds. by J W Diggle and A K Vijh. The anodic behavior of metals and semiconductors series: oxides and oxide films (Marcel Dekker, New York, 1976.), Vol. 4.
- [192] D Aurbach. The role of surface films on electrodes in Li-ion batteries. Eds. by W A van Schalkwijk and B Scrosati, Advances in lithium-ion batteries. Kluwer academic/Plenum publishers

第二章实验与仪器方法

2.1 主要化学试剂

为了加强本论文实验结果与商品化锂离子电池的关联性,同时使研究结果更具普遍性,本论文中所使用的化学试剂除 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物为自行合成外,其它材料均采用目前商品化锂离子电池工业化生产所用的原材料。

- ✧ 高纯锂片 (Lithium, Li), 直径 15.4 mm, 厚度 1.8 mm, 纯度 99.9% (北京有色金属研究院);
- ✧ 正极材料: LiCoO_2 (天津巴莫);
- ✧ 负极材料: MCMB (上海杉杉), MCF (Petoca, Japan);
- ✧ 导电剂: 乙炔黑 (河南焦作);
- ✧ 粘合剂: Kynar LBG (PVDF-HFP) (ELF ATOFINA);
- ✧ 溶剂: N-甲基-吡咯烷酮 NMP (色谱纯, 百灵威); 甲醇 (分析纯, 上海化学试剂总厂) 使用前经 4A 分子筛干燥、纯化后直接使用。
- ✧ 电解液: 本文中所用电解液均来自张家港国泰华荣化工新材料有限公司;
- ✧ 隔膜: Celgard 2300 隔膜;
- ✧ 集流体: 30 μm 铝箔 (AR), 20 μm 铜箔 (AR)。

2.2 尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的合成

尖晶石 LiMn_2O_4 的合成方法较多,主要有机械混合固相反应法、熔融含浸法、喷雾干燥法、共沉淀法、溶胶-凝胶法,等等。虽然以电解二氧化锰为原料的机械混合固相反应法是当前常用的方法,但存在难以混合均匀、焙烧时间长等问题。采用溶胶-凝胶法制备的锂离子电池正极材料锂锰氧化物,不但颗粒细小,均一化程度高,反应接触面大,而且能够更好地控制固体粒子的形态和结构。因此本文采用溶胶-凝胶法合成尖晶石 LiMn_2O_4 及其Ni、Fe、Ti掺杂产物,合成过程如下:

(1) 尖晶石 LiMn_2O_4 的合成

以柠檬酸、硝酸锰、碳酸锂等按一定化学计量比计量,加入适量的蒸馏水,搅拌至样品完全溶解。将烧杯置于水浴锅中,加热至 80 $^{\circ}\text{C}$, 反应物发生较剧烈

反应，同时用电搅拌器搅拌，直至形成浅黄色疏松状固体。将样品放置 100℃烘 1~2 h，再在 300℃下灼烧 2~3 h，冷却后在瓷钵中碾磨，得到 LiMn_2O_4 的前驱体。将前驱体转入坩埚中，置于马弗炉在空气中于 750℃灼烧 24 h。样品在炉内自然冷却，冷却后将样品碾磨，过筛，装袋编号，待涂膜测试。

(2) 掺杂产物的合成

在称量计量时，按摩尔比加入掺杂的金属离子(Ni, Fe, Ni 等)，合成方法同 (1)。

2.3 实验电池的制备

2.3.1 电极制备

电极制备是锂离子电池生产中的最关键步骤之一，粘结剂、集流体以及电极片的成型工艺等对电极的电化学性能有重大的影响，能制备出好的电极是开展研究工作最重要的基础。

电极制备工艺主要包括制浆和涂膜两个过程，但正极和负极由于组成和使用的集流体不同，电极的制备工艺也存在很大的差异同，电极中所使用的粘合剂不同（水溶性粘合剂（F-103）与油性粘合剂（PVDF-HFP）），其电极的制备工艺也不相同。

[1] 油性粘合剂石墨负极的制备过程

(1) 原材料预处理

按 90:10 的比例称取适量石墨、粘合剂，在 80℃下真空烘干 12 h，去除材料中的水分。

(2) 集流体预处理

集流体的预处理可增加粘合剂对集流体的粘合力，除去表面的油污。具体步骤为，首先将铜箔用氧化铝耐水砂纸进行粗糙化，然后依次用 0.1%的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液和丙酮超声波清洗 20 min 和 15 min，自然晾干后备用。

(3) 浆料的配制

浆料的配制中有两个关键的因素：其一，粘合剂 PVDF-HFP 在 NMP 中溶解较难，首先要经历一个溶胀的过程，因此单凭溶液中已不存在粘合剂固体无法判断粘合剂已完全溶解，粘合剂未能完全溶解会降低粘合剂对集流体的粘合力；其二，粘合剂与 NMP 的比例不能太低，太低会导致粘合剂难于溶解完全和涂膜困

难,但也不能太高,太高也会降低粘合剂对集流体的粘合力。本文中的具体做法为,首先将称量好的粘合剂与溶剂 NMP 按质量比 1:15 的比例混合后高速机械搅拌 1 小时,超声溶解半小时后,将(1)中称量干燥后的石墨加入到粘合剂与 NMP 组成的溶液中后再高速机械搅拌 1 小时,获得实验用浆料。

(4) 涂膜

配置好的浆料,应即配即用,不宜久置,久置会变质,降低粘合剂对集流体的粘合力。使用钢尺将获得的浆液均匀地涂在铜箔上,涂膜中尽量保证膜的均匀性。

(5) 电极成型

涂膜后的电极片在鼓风干燥箱中 100℃ 下干燥 60min 后,将鼓风干燥箱温度提高到 145℃,并保温 20 分钟使粘合剂发生熔融,然后关闭鼓风干燥箱电源,将鼓风干燥箱门打开让其自然冷却。熔融过程可明显提高电极膜对集流体的粘合力,但这一过程受升温速度影响较大,升温速度越快,性能越好。

上述烘干后的电极片用粉末压力机压制后(压力 15Mpa),再在真空烘箱中 80 ℃烘干 12 小时后移入手套箱备用。

[2] 水溶性粘合剂石墨负极制备过程

(1) 浆料的配制

按 10:7:5:0.5 的比例称取适量水溶性粘合剂(F-103)、石墨、超纯水和 F-103 添加剂。首先将 F-103 与超纯水混合高速机械搅拌半小时,然后加入石墨,再继续搅拌 1 小时后,再加入 F-103 添加剂,继续搅拌 1 小时,即可获得实验用浆料。

(2) 集流体预处理

集流体预处理的方法和步骤与油性粘合剂石墨负极制备过程中集流体的预处理方法和步骤相同。

(3) 涂膜和电极成型

涂膜方法与油性粘合剂石墨负极制备过程中涂膜方法相同。涂膜后的电极片在鼓风干燥箱中 50℃ 下干燥 30min,然后经粉末压力机压制后(压力 15Mpa),再在真空烘箱中 80 ℃烘干 12 小时后移入手套箱备用。

[3] 正极的制备过程

(1) 材料预处理

按一定比例（具体比例见结果与讨论部分）称取适量粘合剂、正极活性材料（ LiCoO_2 或尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物）、炭黑和石墨，并将正极活性材料、炭黑和石墨在玛瑙研钵中研磨进行预混合后。在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空烘干 12h，去除材料中的水分。

(2) 集流体预处理

将铝箔依次用超纯水和丙酮超声波清洗 20min 和 15min，自然晾干后备用。

(3) 浆料的配制与涂膜

浆料的配制与涂膜方法与油性粘合剂石墨负极制备方法相同。

(4) 电极成型

涂膜后的电极片在鼓风干燥箱中 60°C 下干燥 4 小时后，经滚轧机滚压后，再在真空烘箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 12 小时后移入手套箱备用。

2.3.2 电池的组装

本文中的电池组装在充满 Ar 气的除氧除水手套箱中进行，组装过程中手套箱中的水分控制在 5 ppm 以下，组装的电池主要包括两电极的 2025 型扣式电池和三电极的模拟电池体系。扣式电池的装配如图 2-1 所示，自下往上装，先把研究电极放在 2025 扣子下盖的中央，使之能更好地与锂片相对；然后放入一层 Celgard2300 隔膜，加入适量的 1M $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC(v/v/v, 1:1:1)}$ 的电解液，再把锂片置于中央，正好与研究电极相对，盖好上盖，擦干电池外壳残余的电解液，用密封膜包裹封口，把电池移出手套箱，立即用电动冲压机将电池加压密封，静置一段时间后进行电化学实验。

三电极模拟电池采用密封玻璃电解池，电解池和电极的安放如图 2-5 所示^[1]。将锂条视需要剪成对电极和参比电极，分别将各个电极夹在相应的夹子上，加入适量的电解液后用真空油和石蜡封住电解池的开口处，以防止空气中的水分进入，然后移出手套箱。

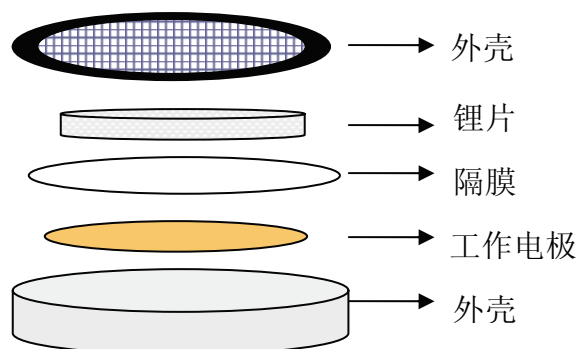
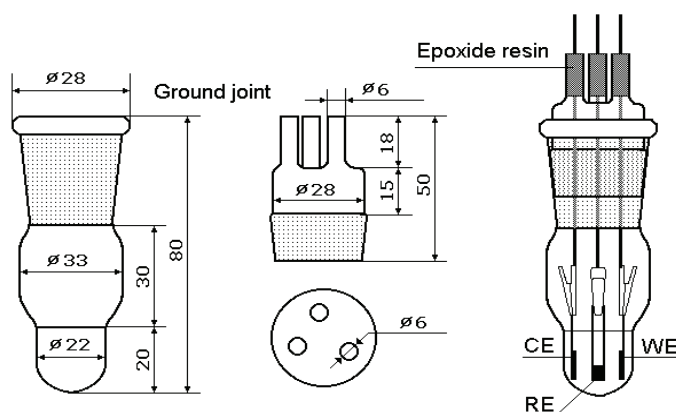


图 2-1 扣式电池示意图

图 2-2 三电极体系电解池示意图^[1]

2.4 实验仪器和方法

2.4.1 循环伏安技术(CV)^[2]

循环伏安技术(CV)是电化学中最常用的实验手段之一，其方法原理如下所述：选择无电极反应的某一电位为初始电位，控制研究电极的电位按指定的方向和速度随时间线性变化，当电极电位扫描到某一个电位后再以相同的速度逆向扫描到初始电位，同时测量极化电流随电极电位的变化关系。循环伏安技术(CV)的主要参数是电位扫描区间（上限、下限电位），电位扫描速度和方式，实验结果主要是 CV 图中的电流峰，其中峰电流表征反应速率，峰电位代表反应体系能量。根据 CV 图中电流峰的特征，可以获得检测电位区间所发生的电化学反应，反应中间产物的特点，稳定与否，电极反应的可逆性等方面的信息。

在循环伏安技术(CV)中扫描速度对于所获得的信号有非常大的影响，如果扫描速度过快，那么双层电容的充电电流和溶液的欧姆电阻会明显增大，对电化学信息的获取有不利的影响；如果扫描速度太慢，则由于电流的降低，检测的灵敏

度会降低。在锂离子电池体系中，由于锂离子在材料中的扩散非常缓慢，因此一般使用比较慢的扫描速度。

循环伏安法也是研究 SEI 膜的有力工具。采用循环伏安法可以清楚获得 SEI 膜形成的电位范围。慢速 ($\leq 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 循环伏安扫描研究石墨负极时，由首次扫描循环伏安图与随后扫描循环伏安图的差别，可以得到电解液中各组分包括杂质在石墨电极上的还原电位，结合电化学阻抗谱 (EIS) 的研究结果，不仅可给出各组分在 SEI 膜形成中的作用，还可以给出它的发生电位。

本文主要运用 CV 研究了石墨负极在不同电解液中的充放电循环可逆性以及添加剂的还原分解电位。循环伏安实验在上海辰华仪器公司生产的 CHI660B 型恒电位/恒电流仪上完成。实验采用三电极模拟电池体系，锂条作为辅助电极和参比电极。对于石墨电极，扫描速度为 1 mV/s ，而对于 LiCoO_2 或 LiMn_2O_4 正极，扫描速度设为 0.02 mV/s 。

2.4.2 恒流充放电测试^[3]

原理：若开始极化后在电极表面上通过的极化电流密度 I 保持不变，则称为“恒电流”极化或“电流阶跃法” (如图 2-3)。对参加氧化还原反应的粒子的流量 $J_{x,i}$ 与电流密度 I 之间存在如下关系：

$$I = \mp \frac{nF}{v_i} J_{x,i} \quad (2-1)$$

其中 n 为转移电子数， F 法拉第常数， v_i 反应的粒子数。

在恒电流极化下，电极表面上的边界条件可以写成：

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) = \mp \frac{v_i I_0}{nFD_i} = \text{常数} \quad (2-2)$$

其中 D_i 为扩散系数， c 离子浓度， x 距离。

当以“半无限扩散条件”为边界条件时，即接通极化电路时， i 粒子的浓度 c_i 为它的初始浓度 c_i^0 ；而距离电极表面无穷远处总不出现浓度极化 (即有 $c_i(\infty, t) = c_i^0$)，Fick 第二定律的解为：

$$c_i(x, t) = c_i^0 + \frac{v_i I_0}{nF} \left[\frac{x}{D_i} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \right) - 2\sqrt{\frac{t}{\pi D_i}} \exp \left(-\frac{x^2}{4D_i t} \right) \right] \quad (2-3)$$

式中， $\operatorname{erfc}(\lambda) = 1 - \operatorname{erf}(\lambda)$ ，称为余误差函数。电极反应是直接电极表面上进

行的, 将 $x=0$ 代入式(2-3), 可知在电极表面上:

$$c_i(0,t) = c_i^0 - \frac{2v_i I_0}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_i}} \quad (2-4)$$

式(2-4)表示, 无论反应粒子(v_i 和 I_0 同号)或反应产物(v_i 和 I_0 异号)的表面浓度都随 $t^{1/2}$ 而线性地变化。从式(2-4)可以看到, 若 $t^{1/2} = \frac{nFc_i^0}{2v_i I_0} \sqrt{\pi D_i}$, 则反应粒子 i 的表面浓度下降到零。因此, 经过这一段时间以后, 只有依靠其它的电极反应才可能维持极化电流密度不变。为了实现新的电极反应, 电极电势会急剧变化。自开始恒电流极化到电极电势发生剧变所经历的时间称为“过渡时间” (τ_i), 则

$$\tau_i = \frac{n^2 F^2 \pi D_i}{4v_i^2 I_0^2} (c_i^0)^2 \quad (2-5)$$

式(2-5)代回式(2-4)中, 则该反应粒子的浓度变化式简化为:

$$c_i(0,t) = c_i^0 \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right] \quad (2-6)$$

如果知道了各种粒子表面浓度随时间的变化, 并假设电极表面上的电化学平衡基本没有受到破坏, 且忽略活度系数的影响, 就可以用下式来计算电极电势的瞬间值:

$$\varphi(t) = \varphi_e^0 + \frac{RT}{nF} \sum v_i \ln c_i(0,t) \quad (2-7)$$

若电极反应为 $O + ne^- \rightarrow R$, 且 R 不溶, 则将 $c_R(0,t) = \text{常数}$ 和

$$c_O(0,t) = c_O^0 \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right] \text{ 代入 (2.7) 式并整理得}$$

$$\varphi(t) = \text{常数} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \quad (2-8)$$

如果 R 可溶, 则可推出 $c_R(0,t) = c_R^0 + c_O^0 \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2}$ 。假定 $D_O = D_R$ 及

$c_R = 0$, 则代入 (2-7) 式整理得:

$$\varphi(t) = \varphi_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau_O^{1/2} - t^{1/2}}{\tau_O^{1/2}} \quad (2-9)$$

式(2-9)的曲线形式见图 2-4。在 $t = \tau_0$ 附近电极电势发生突跃，而在 $t = \frac{\tau_0}{4}$ 时，

$$\varphi_{1/4} = \varphi_e^0。$$

实验：电池的恒电流充放电测试，主要考察锂离子电池正极材料充电和放电

的电压-比容量关系，以及它们的循环性能。因为比容量 = $\frac{\text{电流} \times \text{时间}}{\text{样品重量}}$ ，故由图 2-4

的电势-时间曲线，容易变为电势-比容量曲线。

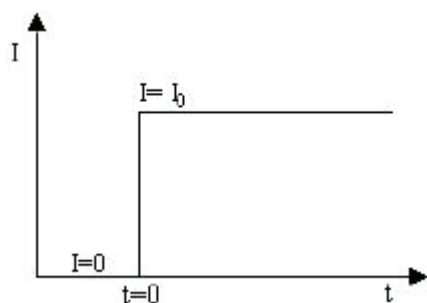


图 2-3 电流阶跃曲线

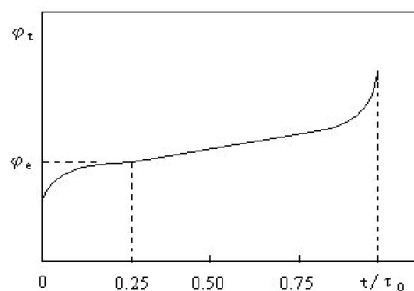


图 2-4 电势-时间曲线

本文充放电实验在新威电池测试仪上完成，电流量程 5mA，电压量程 5V。用恒电流方式对电池进行充放电，充放电的条件视实验需要不同而定（具体见结果与讨论部分）。

2.4.3 电化学阻抗谱技术（EIS）^[4,5]

电化学阻抗谱（Electrochemical impedance spectroscopy，缩写为 EIS）在早期称为交流阻抗（AC impedance）。阻抗测量原本是电学中研究线性电路网络频率响应特性的一种方法，引用到研究电极过程中，成了电化学研究中的有力工具。

电化学阻抗谱方法是一种以小振幅的正弦波电位（或电流）为扰动信号的电化学测量方法。由于以小振幅的电信号对体系扰动，一方面可避免对体系产生大的影响，另一方面也使得扰动与体系的响应之间近似呈线性关系，这就使测量结果的数学处理变得简单。同时电化学阻抗谱又是一种频域的测量方法，它以测量得到的频率范围很宽的阻抗谱来研究电极系统，因而能比其它常规电化学方法得到更多的动力学信息及电极界面结构的信息。因此，交流阻抗方法历来为电化学家所高度重视。

对于锂离子电池体系而言,由于电极与电解液之间的相互作用,电解液可能在电极表面发生氧化或者还原反应,形成钝化膜,造成电极界面阻抗的增大,导致电池性能的衰退。利用电化学阻抗谱,可以跟踪界面阻抗随实验条件的变化,有助于了解电极/电解液界面的物理性质及所发生的电化学反应。此外,电化学阻抗谱是研究 SEI 膜的有力工具,它可以明确得到 SEI 膜的形成、生长以及消失的过程,因为它们分别对应于电化学阻抗谱高频区域半圆的出现、增大和减小。通过对电化学阻抗谱 Nyquist 图的模拟,可以找到一种合适的等效电路,进一步从物理学模型来深刻描述 SEI 膜的结构特征与电化学行为。采用阻抗法测量碳负极首次阴极极化过程中的 EIS 的变化,可以分析 SEI 膜的形成和生长过程,以及电解液中杂质以及添加剂对 SEI 膜性能的影响。研究不同循环次数、不同贮存条件下电极的 EIS,可以得到有关 SEI 膜生长、变质和破坏的情况。

实验在 CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司)和 Par2263-1 电化学综合测试仪(Princeton applied research, USA)上进行,交流激励信号的振幅为 5 mV,频率测试范围为 10^5 Hz 到 0.01 Hz。

2.4.4 X-射线粉末晶体衍射技术(XRD)

XRD 是材料物相分析中常用的方法。任何一种结晶物质都具有特定的晶体结构,在一定波长的 X 射线照射下,晶体的周期性结构使其能够对 X-射线产生衍射效应,晶体中特定的晶面组成决定了其特定衍射特征,从而能够从衍射谱图中获得材料的晶体结构。衍射谱图主要由衍射方向和衍射强度两部分组成,衍射方向取决于晶体的晶胞参数和空间群,衍射强度取决于原子种类及其分布,包括原子分数坐标,占有率,热振动参数等。因此,任何结晶物种都有自己特有的衍射花样,每一种物质和它的衍射花样都是一一对应的。此外, XRD 还具有所需样品量少,样品不被破坏等优点,因而广泛应用于多晶材料及其混合物的定性分析,例如晶相鉴定、同一物质不同晶态以及晶态含量的变化测试等。

本论文中样品的 XRD 测试采用荷兰 Philip 公司生产的 Panalytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪,石墨单色器, Cu 靶, $\lambda(\text{Cu K}\alpha 1) = 1.5406 \text{ \AA}$, 管电压 40 KV, 管电流 30mA。使用步进扫描方式,在小角和广角范围内分别对样品进行扫描。粉末样品处理采用压片方式将其装入平板样品架中。物相鉴定和晶体结构信息由 High Score 软件进行分析^[6,7]。

2.4.5 扫描电子显微技术(SEM)^[8]

扫描电子显微镜(SEM)是对材料的表面形貌以及尺寸进行表征的重要实验手段,它突破了光学显微镜由于可见光波长造成的分辨率限制,放大的倍率大大提高,能够为材料的研究提供直观的证据。目前的扫描电子显微镜不仅可以观察样品的表面形貌,而且通过与 X-射线能量散射分析仪 (EDAX) 的联用,可以对样品进行多区域、多点的成分分析。

本文中使用英国 Oxford Instrument 公司生产的 LEO 1530 型场发射电子显微镜对正极材料的颗粒大小、形状以及分布进行观察,比较充放电前后材料表面形貌的变化。

2.4.6 光电子能谱技术 (XPS) ^[9]

光电子能谱 (XPS) 技术是二十世纪六十年代以来迅速发展的一种表面分析方法,它具有对浅层表面(数埃到数十埃)进行分析的特性,灵敏度高,而且能够分析除 H 和 He 以外的全部元素。XPS 技术不仅能够得到材料表面的元素组成,还能得到与化学键状态有关的信息。此外它还可以进行原样分析,属于一种非破坏性的表面分析方法,并具有分析速度快与周期短的优点。通过分析光电子能谱上每种原子的光电子特征峰及其所发生的变化(化学位移),可以得到样品中各原子的电子结构,化学组成及所处的化学环境。

实验中采用的仪器为美国 Physical Electronics 公司生产的 Quantum 2000 型 XPS 能谱仪,使用铝 Al K α 1486.6eV 为激发源,操作功率为 23.2W,样品室真空度 $<10^{-8}$ Torr。测量谱图中的结合能以腔体中残留的碳氢化合物的 C1s (284.6 eV)为标准加以校正。

2.4.7 Raman 光谱

激光Raman光谱分析是利用激光束照射试样物质时发生散射现象而产生与入射光频率不同的散射光谱所进行分析的方法。这一方法可用于电位控制下在电解液中电极表面的原位研究。但是激光束照射到样品表面有可能导致表面组分被破坏。除了一些特殊的现象 (SERS),如吸附在Ag、Au等金属电极表面的组分能够产生较强的信号外,通常原位测量的电极表面组分的Raman谱的信噪比都很

低。但表面敏感Raman光谱在研究锂离子嵌入石墨电极的过程中有着重要的应用,伴随着锂离子的嵌入,石墨的特征Raman谱峰会发生改变^[10]。此外,Raman谱是分析碳结构最有效的手段,而且不会对材料产生损坏,能够根据Raman谱的变化得出碳材料结构的改变情况^[11]。

实验中 Raman 光谱测试在 Dilor 公司的 LabRam I 型共聚焦显微拉曼光谱仪上完成,所用激发线的波长为 514.5 nm。

参考文献

- [1] 储炜, 厦门大学理学博士学位论文[D]. 厦门: 1999.
- [2] 杨孙楷等. 仪器分析实验[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 厦门:1996.
- [3] 朱伟. 锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 与 LiFePO_4 的制备与性能研究[D]. 重庆大学博士学位论文. 重庆:2004.
- [4] 史美伦编著. 交流阻抗谱原理及应用[M]. 国防工业出版社, 北京:2001.
- [5] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 科学出版社, 北京:2002.
- [6] 梁栋材著. X 射线晶体学基础 [M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [7] P Novak, J C Panitz, F joho, et al. Advanced in situ methods for the characterization of practical electrodes in lithium ion batteries [J]. J Power Sources, 2000,90: 52-58.
- [8] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992.
- [9] 刘世宏等编, 《X-射线光电子能谱分析》[M]., 科学出版社, 北京: 1988.
- [10] Kostecki R., Tran T., Song X., Kinoshita K., McLarnon F. Raman Spectroscopy and Electron Microscopy of Heat-Treated Petroleum Cokes for Lithium-Intercalation Electrodes[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 3111-3116.
- [11] 吴宇平, 万春荣, 姜长印等编著. 锂离子二次电池[M]. 化学工业出版社, 北京:2002, p80-82.

第三章 石墨负极表面 SEI 膜成膜机制研究

石墨是锂离子电池的重要负极材料, 由于其理论比容量较高 (372 mAh/g), 且资源丰富, 目前被广泛应用于商品化锂离子电池^[1,2]。在锂离子电池首次充放电过程中, 电解液不可避免地会在石墨负极/电解液界面发生还原反应, 形成覆盖在石墨负极表面的钝化薄层 (passivating film)。这种钝化层是一种界面层, 具有固体电解质的特征, 是电子绝缘体却是锂离子的优良导体, 锂离子可以经过该钝化层自由地嵌入和脱出, 因此这层钝化膜被称为“固体电解质界面膜” (solid electrolyte interphase), 简称SEI膜^[3-5]。SEI膜的形成对电极材料的电化学性能有至关重要的影响。一方面, SEI 膜的形成消耗了部分锂离子, 使得首次充放电不可逆容量增加, 降低了电极材料的充放电效率; 另一方面, SEI膜具有有机溶剂不溶性, 在有机电解质溶液中能稳定存在, 并且溶剂分子不能通过该层钝化膜, 从而能有效防止溶剂分子的共嵌入, 避免了因溶剂分子共嵌入对电极材料造成的破坏, 因而大大提高了电极的循环寿命。因此, 深入研究SEI膜的形成机理、组成结构、稳定性及其影响因素, 并进一步寻找改善SEI膜性能的有效途径, 一直都是世界电化学界研究的热点^[6-20]。

电化学阻抗谱 (Electrochemical impedance spectroscopy, 简称 EIS) 是研究电极/电解质界面发生的电化学过程的最有力工具之一, 广泛应用于研究锂离子在碳材料中的嵌入过程^[20-28]。根据 Aburch 等人^[29]的观点, 锂离子嵌入石墨负极的过程主要包括以下几个步骤: 锂离子在电解液中的扩散、锂离子通过 SEI 膜的迁移、电荷传递和锂离子在石墨负极中的固态扩散。EIS 能够根据上述过程中每一步骤弛豫时间常数的不同, 在较宽频率范围对其表征。通常锂离子嵌入石墨负极过程 EIS 的 Nyquist 图由三部分组成: 高频区域和中频区域各出现一个半圆, 低频区域则为一条斜线。目前人们已普遍接受, 中频区域的半圆 (middle frequency arc, 简称 MFA) 和低频区域的直线分别与电荷传递电阻和锂离子在石墨负极中的固态扩散有关。但对高频区域半圆 (high frequency arc, 简称 HFA) 的归属一直存在争议。按 Aburch 等人对锂离子嵌入石墨负极过程的分析, HFA 应与锂离子通过 SEI 膜的迁移有关。如果 HFA 与锂离子通过 SEI 膜的迁移有关, 在石墨负极首次阴极极化过程中应能观察到 HFA 的成长过程。但 Martinent 等人^[30]报道,

在石墨负极首次阴极极化过程中, EIS 的高频区域几乎不发生任何变化。Chang 等人^[31]认为, HFA 应归属于电极/集流体界面的接触问题。而 Holzapfel 等人^[32]则将 HFA 归因于电解液与石墨或石墨与石墨之间的接触问题。Wang 等^[33]认为, HFA 虽然受接触阻抗的影响, 但主要是由于 SEI 膜的存在导致的, 然而他们无法解释为何石墨负极在经历电化学扫描循环(或充放电)以前高频区域就存在 HFA。

基于以上原因, 本章从研究石墨负极首次阴极极化过程的 EIS 特征入手, 探讨不同电池体系(三电极模拟电池、两电极扣式电池)和不同粘合剂(油性、水溶性)对阻抗谱特征的影响; 并进而研究了电解液杂质甲醇在石墨负极性能和 SEI 膜成膜机制中的效应、温度和添加剂 VC 对 SEI 膜成膜机制的作用以及循环过程对石墨负极循环性能和 SEI 膜的影响。

3.1 油性粘合剂石墨负极在扣式电池和三电极模拟电池体系中首次阴极极化过程的 EIS 研究

3.1.1 CV 研究结果

图 3-1 为石墨负极在玻璃三电极模拟电池中电解液为 1M LiPF₆-EC:DEC:DMC 时的电化学循环伏安曲线。在首次负向电位扫描过程中出现两个还原电流峰, 峰 I 出现在 0.5 V 左右, 在随后的电位扫描过程中这一电流峰消失, 显然这一电流峰是 SEI 膜形成的电流峰; 峰 II 出现在 0.0 V 附近, 是与锂离子的嵌入过程相关的峰。此外还可以观察到, 除第一周电位循环扫描过程外, 锂离子在石墨负极中的嵌脱过程表现出很好的可逆性。

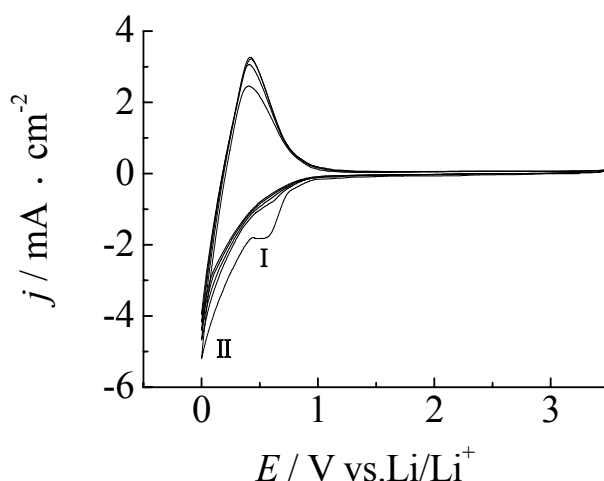


图 3-1 石墨负极在玻璃三电极模拟电池中电解液为 1M $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 时的 CV 结果，扫速：1 mV/s，

3.1.2 SEM 研究结果

图 3-2 为石墨负极经历电化学扫描循环前不同放大倍数的 SEM 图。显示本文采用的石墨材料为棒状的石墨化碳纤维及其碎块，具有明显的层状结构。在经历电化学扫描循环前，其表面不存在 SEI 膜。图 3-3 为石墨负极经历电化学扫描循环后不同放大倍数的 SEM 图，其表面形貌发生了很大的变化，明显为一层表面层（即 SEI 膜）所覆盖。

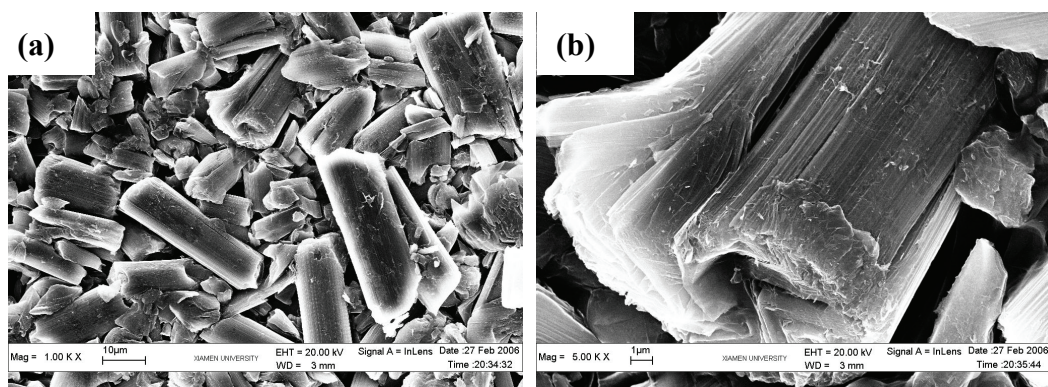


图 3-2 石墨负极经历电化学扫描循环前不同放大倍数的 SEM 图。
(a) 1000 倍，(b) 5000 倍