

锂离子电池电解液中甲醇杂质对石墨电极性能影响机制的电化学阻抗谱研究

庄全超^{1,3}, 陈作锋¹, 董全峰^{1,2}, 姜艳霞¹, 周志有¹, 孙世刚¹

(1. 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005;

2. 厦门大学宝龙电池研究所, 厦门 361005; 3. 西北核技术研究所, 西安 710024)

摘要 运用电化学阻抗谱和循环伏安法研究了在 1 mol/L LiPF₆-EC/DEC/DMC 电解液中, 不同甲醇杂质含量对石墨电极性能的影响及其机制. 结果表明, 甲醇对石墨电极性能的影响与电解液中甲醇的含量有关; 其对石墨电极性能的影响机制为甲醇在 2.0 V 左右还原生成的甲氧基锂沉积在石墨电极表面上, 形成一层初始 SEI 膜, 影响了 EC 的还原分解成膜过程.

关键词 锂离子电池; 石墨电极; 电解液; 甲醇杂质; 电化学阻抗谱

中图分类号 TM 912.2

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2005)11-2073-04

锂离子电池电解液主要由电解质锂盐和有机溶剂组成^[1], 由于其含有水、氟化氢和醇等微量杂质, 对电池的性能产生重要的影响. 电解液中水和氟化氢等杂质对石墨电极性能的影响已有研究报道^[2~4]. 蔡惠群等^[5]认为, 甲醇是造成电池化过程中充电异常的主要杂质之一, 并可能影响 SEI 膜(固体电解质相界面膜)的性质. Ein-Eli^[6]报道, 在单一溶剂 DMC(碳酸二甲酯)与六氟磷酸锂组成的电解液中, 微量甲醇(体积分数为 0.05%)的存在将使石墨电极循环性能衰减. 但在常用混合溶剂电解液中, 甲醇杂质对石墨电极性能的影响及其机制尚未见文献报道.

本文通过研究石墨电极首次阴极极化过程中电化学阻抗谱(EIS)的变化, 结合循环伏安法(CV)研究了 1 mol/L LiPF₆-EC(碳酸乙烯酯)-DEC(碳酸二乙酯)-DMC(体积比为 1:1:1)电解液中添加体积分数为 0.5%和 0.1%甲醇时, 对石墨电极性能的影响, 以期阐明甲醇杂质对石墨电极性能的影响及机制.

1 实验部分

实验在自制三电极玻璃电解池中完成, 金属锂片作为参比和辅助电极, 石墨电极由 90%的石墨碳纤维(Petoca, Japan)和 10%的 PVDF-HFP(Kynar FLEX 2801, Elf-atochem, USA)粘合剂组成. 电解液为 1 mol/L LiPF₆-EC/DEC/DMC(体积比为 1:1:1)(张家港国泰华荣化工新材料公司); 甲醇(分析纯, 上海化学试剂总厂)经 4A 分子筛干燥、纯化后使用.

电化学测试均在电化学工作站(CH 1660B, 上海辰华仪器厂)上完成. 循环伏安实验中, 电位扫描速度为 1 mV/s. 电化学阻抗实验中频率的测试范围为 10⁵~10⁻² Hz, 施加的交流信号振幅为 5 mV. 在进行阻抗测试前, 电极在极化电位平衡 1 h.

2 结果与讨论

2.1 CV 结果

图 1 为石墨电极在 1 mol/L LiPF₆-EC/DEC/DMC 电解液中的 CV 曲线. 由图 1(A)可以看出, 石墨

收稿日期: 2004-12-29.

基金项目: 国家“九七三”计划项目(批准号: 2002CB211804)资助.

联系人简介: 孙世刚(1954年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事表面电化学、电催化和高能化学电源研究.

E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

电极在未添加甲醇的电解液中的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,显然与 EC 还原分解形成 SE 膜有关;峰 II 出现在 0.0 V 附近,是与锂离子的嵌入过程相关的峰.在随后的电位循环扫描过程中,锂离子在石墨电极中的嵌脱过程表现出很好的可逆性.从图 2(B)和图 2(C)中可以看出,在添加了体积分数为 0.5%和 0.1%的甲醇杂质的电解液中的首次负向电位扫描过程中均出现 3 个还原电流峰,与图 1(A)对比可知,还原电流峰 I 的出现与电解液中的甲醇杂质有关,其峰值在 2.0 V 左右,还原电流峰 II 与 III 则分别对应于 EC 还原分解形成 SE 膜和锂离子的嵌入过程.在进一步循环电位扫描过程中,在添加体积分数为 0.5%甲醇的电解液中,随着循环扫描次数的增加,石墨电极的可逆循环容量不断衰减;而在添加体积分数为 0.1%甲醇的电解液中,锂离子在石墨电极中的嵌脱过程显示出较好的可逆性.

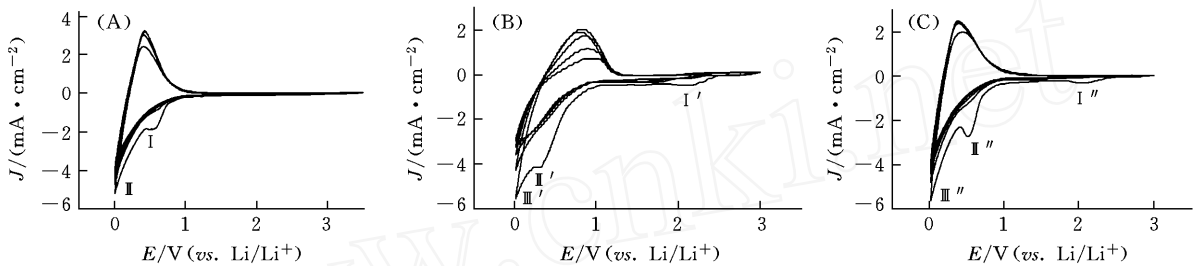


Fig 1 Cyclic voltammograms recorded on graphite electrodes in 1 mol/L LiPF_6 -EC/DEC/DMC (volume ratio 1:1:1) electrolyte solutions with different volume fractions of methanol (CH_3OH) (%): (A) 0; (B) 0.5; (C) 0.1. The potential was scanned from OCV (open circuit voltage, ~ 3.0 V vs Li/Li^+) to 0.01 V at 1 mV/s

2.2 EIS结果

石墨电极在电解液中的 EIS (Nyquist图) 通常由三部分组成,即高频区域和中频区域各存在一个半圆,低频区域为一直线.通常认为, EIS 中高频区域的半圆 (High frequency arc, HFA) 与 SE 膜相关,中频区域的半圆 (Middle frequency arc, MFA) 与电荷传递电阻和双电层电容有关,低频区域是与 Warburg 阻抗相关的斜线 (Low frequency straight line, LFSL)^[7].

图 2~图 4 分别为石墨电极在首次阴极极化过程中 2.5 ~ 1.0, 0.9 ~ 0.4 和 0.30 ~ 0.01 V 的 Nyquist图.在石墨电极首次阴极极化过程中,在未添加、添加体积分数为 0.1%和 0.5%甲醇的电解液中,2.5 V 时都只表现为一条与电荷传递电阻相关的半圆弧,高频区域不存在 HFA,说明在石墨电极表面不存在初始 SE 膜.进一步阴极极化过程中,石墨电极在添加体积分数为 0.5%和 0.1%甲醇与未添加甲醇杂质的电解液中的 EIS 出现很大的差别.首先在高频区域,在未添加甲醇的电解液中,于 0.9 V 时出现 HFA,0.9 ~ 0.6 V 之间 SE 膜阻抗 (R_{SEI}) 不断增大,0.6 V 以下 R_{SEI} 基本保持不变;在添加体积分数为 0.1%甲醇的电解液中,于 2.0 V 时出现 HFA,0.9 ~ 0.5 V 之间 R_{SEI} 不断增大,0.5 V 以下 R_{SEI} 基本保持不变;在添加体积分数为 0.5%甲醇的电解液中,同样在 2.0 V 时出现 HFA,但之后 R_{SEI}

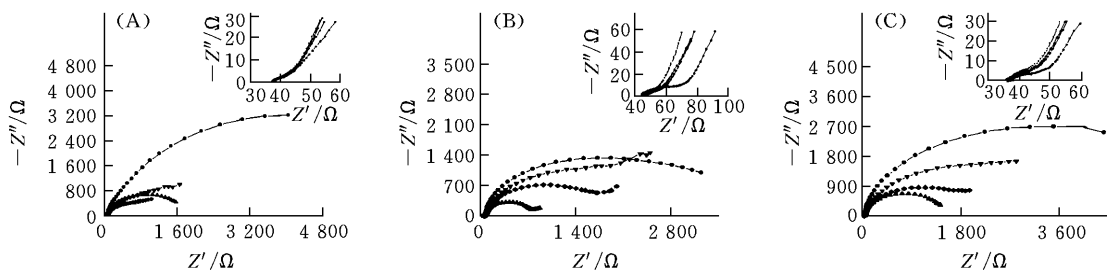


Fig 2 Nyquist plots of graphite electrodes at 2.5, 2.0, 1.5 and 1.0 V in 1 mol/L LiPF_6 -EC/DEC/DMC (volume ratio 1:1:1) electrolyte solutions for the frequency range of 10^5 — 10^2 Hz with different volume fraction of methanol

(CH_3OH) (%): (A) 0, (B) 0.5, (C) 0.1. \square : 2.5 V; \circ : 2.0 V; ∇ : 1.5 V; \diamond : 1.0 V.

The inset shows the spectra enlarged over a 10^5 — 10^2 Hz frequency range

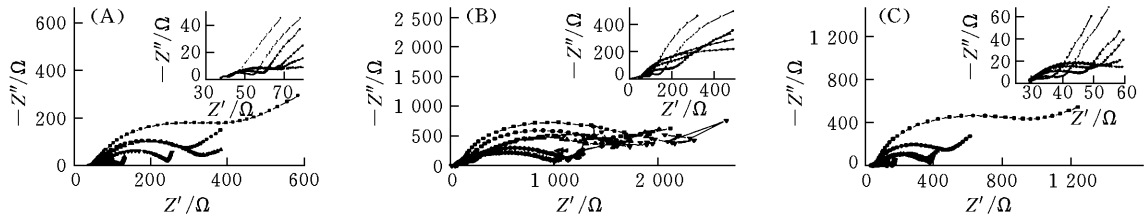


Fig 3 Nyquist plots of graphite electrodes at 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5 and 0.4 V in 1 mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC/DMC}$ electrolyte solutions for the frequency range of $10^5\text{--}10^2$ Hz with different volume fraction of methanol (CH_3OH) (%): (A) 0, (B) 0.5, (C) 0.1 : 0.9 V; : 0.8; : 0.7; ▼: 0.6; : 0.5; ►: 0.4.

The inset shows the spectra enlarged over a $10^5\text{--}10^2$ Hz frequency range

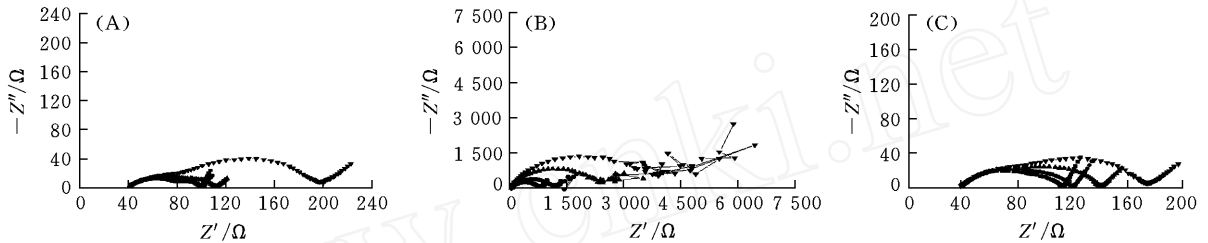


Fig 4 Nyquist plots of graphite electrodes at 0.3, 0.2, 0.1 and 0.01 V in 1 mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC/DMC}$ electrolyte solutions for the frequency range of $10^5\text{--}10^2$ Hz with different concentrations of methanol (CH_3OH) (%): (A) 0, (B) 0.5, (C) 0.1 : 0.3 V; : 0.2 V; : 0.1 V; ▼: 0.01 V.

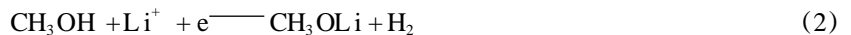
不断增大. 对比 CV 的研究结果可知, 2.0 V 甲醇杂质在石墨电极上还原, 不仅形成了 SE 膜, 而且影响了随后 SE 膜的形成过程. 其次在中频区域, 与高频区域的结果相一致, 在未添加甲醇的电解液中, 0.4 V 以前电荷传递电阻 (R_{ct}) 随极化电位的降低而降低, 0.3 V 以下, R_{ct} 随极化电位的降低而增大, 可能与嵌入石墨电极中的锂之间的相互排斥有关^[8]; 但在添加体积分数为 0.5% 和 0.1% 甲醇的电解液中, 1.5 和 1.0 V 时的 R_{ct} 值大于 2.0 V 时的 R_{ct} 值, 同样表明, 2.0 V 时甲醇杂质在石墨电极上形成了 SE 膜. 最后在低频区域, 在未添加甲醇的电解液中, 0.9 V 出现 LFSL, 并始终为一条直线; 在添加体积分数为 0.1% 甲醇的电解液中, 1.5 V 时出现 LFSL, 同样始终为一条直线; 但在添加 0.5% 甲醇的电解液中, 2.0 V 时即出现 LFSL, 这表明在添加体积分数为 0.5% 甲醇的电解液中, 甲醇在石墨电极表面上发生的还原反应比在添加 0.1% 甲醇的电解液中剧烈, 此外, 在添加体积分数为 0.5% 甲醇的电解液中, LFSL 虽然在 1.0 V 以前表现为一条直线, 但在 0.9 V 以下却表现为一些离散点, 证明在添加体积分数为 0.5% 甲醇的电解液中对石墨电极实现良好钝化较为困难, 且锂离子在石墨电极嵌入过程中的电极/电解液界面不稳定.

2.3 电解液中甲醇杂质对石墨电极性能的影响机制

根据上述 CV 和 EIS 的研究结果, 我们提出了甲醇对石墨电极性能影响的机制. 甲醇与金属锂发生可能的化学反应为



由此推测, 在首次阴极极化过程中于 2.0 V 左右, 石墨电极表面上主要发生了以下电化学反应:



上述反应中生成的甲氧基锂沉积在石墨电极上形成了一层初始 SE 膜. 应用红外光谱对在 3.0 ~ 1.5 V 之间经过 5 周电位循环扫描的石墨电极表面进行分析, 证实初始 SE 膜表面组分主要为甲氧基锂. 随后 EC 的还原分解产物沉积在上述初始 SE 膜上, 导致在石墨电极表面形成的 SE 膜具有双层结构, 即内层由甲氧基锂组成和外层由 EC 的还原分解产物组成. 这一具有双层结构的 SE 膜显然对石墨电极具有较差的钝化效果, 导致成膜过程中 EC 的过度分解和石墨电极/电解液界面反应的不稳定性. 此外由单一无机盐组分甲氧基锂组成的 SE 膜内层, 其粘弹性较差, 无法适应锂离子嵌入过程中造成的石墨颗粒体积微小变化, 因此在锂离子嵌入过程中会在石墨电极表面 SE 膜上产生一些裂痕,

导致新的活性面产生和溶剂分子进一步发生反应以修复这些裂痕. 这种 SEI膜的破坏和修复, 不仅导致 SEI膜阻抗的进一步增大, 也导致锂离子嵌入过程中电极/电解液界面的不稳定性, 从而使 EIS谱低频区域变得不规律. 在添加体积分数为 0.1% 甲醇的电解液中, 2.0 V 时甲醇在石墨电极上还原反应较为微弱, 对 EC 的还原分解成膜过程以及最终 SEI膜的性能影响都较小.

3 结 论

研究表明, 甲醇对石墨电极性能的影响与电解液中甲醇的含量有关, 当甲醇杂质体积分数小于 0.1% 时, 基本不影响石墨电极的充放电循环可逆性, 但大于 0.5% 时, 则影响十分显著. 甲醇在 2.0 V 左右还原生成的甲氧基锂, 沉积在石墨电极表面上形成一层初始 SEI膜, 这一初始 SEI膜的存在, 影响了 EC 的还原分解成膜过程.

参 考 文 献

- [1] ZHENG Hong-He (郑洪河), ZHUO Ke-Lei (卓克垒), WANG Jian-Ji (王键吉) *et al.*, *Chin. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报) [J], 2004, **25** (4): 729—732
- [2] Aurbach D., Markovsky B., Schechter A. *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* [J], 1996, **143** (12): 3809—3819
- [3] Aurbach D., Weissman I., Zaban A. *et al.*, *Electrochimica Acta* [J], 1999, **45** (7): 1135—1140
- [4] Aurbach D., Schechter A., *Electrochimica Acta* [J], 2001, **46** (15): 2395—2400
- [5] CAI Hui-Qun (蔡惠群), JIN Ming-Gang (金明钢), DONG Quan-feng (董全峰) *et al.*, *Battery* (电池) [J], 2003, **33** (2): 129—130
- [6] Ein-Eli Y., *Electrochem. Commun.* [J], 2002, **4** (8): 644—648
- [7] NU LI Yan-Na (努丽燕娜), WAN Chuan-Yun (万传云), YAN Man-Ming (严曼明) *et al.*, *Chin. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报) [J], 2002, **23** (7): 1375—1378
- [8] Funabiki A., Inaba M., Ogumi Z. *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* [J], 1998, **145** (1): 172—178

Effects of Methanol Contaminant in Electrolyte on Performance of Graphite Electrodes for Li-ion Batteries Studied via Electrochemical Impedance Spectroscopy

ZHUANG Quan-Chao^{1,3}, CHEN Zuo-Feng¹, DONG Quan-Feng^{1,2}, JIANG Yan-Xia¹,
ZHOU Zhi-You¹, SUN Shi-Gang^{1*}

(1. State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Powerlong Battery Research Institute, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract Electrochemical performance of graphite electrode cycled vs Li in 1 mol/L LiPF₆-EC/DEC/DMC (1:1:1, volume ratio) electrolyte solution, which contains different concentrations of methanol, was investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the process of first lithiation. It was demonstrated that methanol contaminant caused the deterioration of the electrochemical performance of graphite electrodes, which depends markedly on the concentration of methanol. Based on the experimental results and analysis, a mechanism of the deterioration of the electrochemical performance of graphite electrode caused by methanol contaminant was proposed. The methanol was reduced to lithium methoxide, that deposited on graphite electrode surface to form initial SEI (solid electrolyte interphase) near 2.0 V, which resulted in ethylene carbonate excess decomposition and poor passive ability of the SEI ultimately formed.

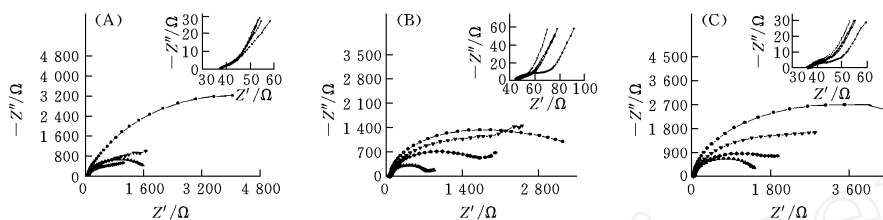
Keywords Lithium-ion batteries; Graphite electrode; Electrolyte; Methanol contaminant; EIS

(Ed: D, D)

2076 **Effects of Methanol Contaminant in Electrolyte on Performance of Graphite Electrodes for Lithium Batteries Studied via Electrochemical Impedance Spectroscopy**

ZHUANG Quan-Chao, CHEN Zuo-Feng, DONG Quan-Feng, JIANG Yan-Xia, ZHOU Zhi-You, SUN Shi-Gang*

Chin. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2073—2076



2081 **Statistical Mechanics and Reaction Dynamics Theory for Polycondensations**

WANG Hai-Jun*, HONG Xiao-Zhong, BA Xin-Wu

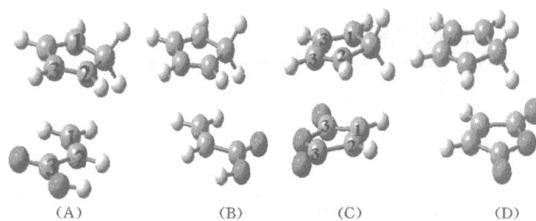
Chin. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2077—2081

$$\frac{p_a}{bN_b(1-p_a)(1-p_b)} = \frac{p_b}{aN_a(1-p_a)(1-p_b)} = \frac{V_0}{V} \exp\left[-\frac{G}{RT}\right] = k \quad (10)$$

2085 **Application of ABEEM-Model to Stereoselectivity in Classical Diels-Alder Reactions**

LIMing-Nan, YANG Zhong-Zhi*

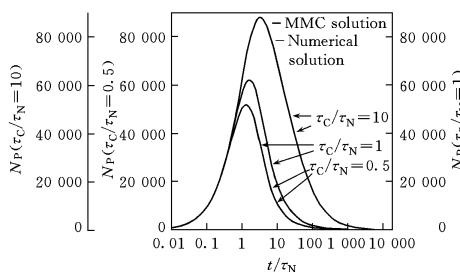
Chin. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2082—2085



2089 **Monte Carlo Solution of Particle Size Distribution under Simultaneous Coagulation and Nucleation**

ZHAO Hai-Bo*, ZHENG Chu-Guang

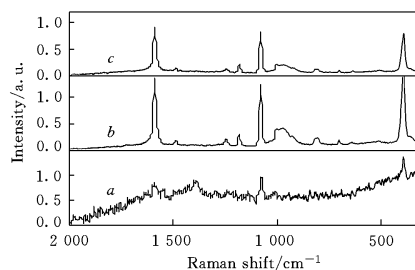
Chin. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2086—2089



2092 **Preparation of Ag_{core}Au_{shell} Composite Bimetallic Nanoparticles and Its Surface-enhanced Raman Spectroscopy**

CUI Yan, GU Ren-Ao*

Chin. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2090—2092



2096 **Structure and Electrochemical Properties of LiFePO₄ as the Cathode of Lithium Ion Battery**

LU Jun-Biao, TANG Zi-Long*, LE Bin, ZHANG Zhong-Tai, SHEN Wan-Ci

Chin. J. Chinese Univ., 2005, 26(11), 2093—2096

