

• 研究论文 •

锂离子电池电解液成膜添加剂乙烯基亚硫酸乙烯酯的电化学行为

姚万浩^a 李 劼^a 张忠如^a 高 军^a 王周成^b 杨 勇^{*,a}

(^a厦门大学化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

(^b厦门大学化学工程与生物工程系 厦门 361005)

摘要 研究了具有不饱和双键和亚硫酸酯双官能团的乙烯基亚硫酸乙烯酯(VES)作为锂离子电池电解液成膜添加剂对中间相碳微球(CMS)和 LiFePO₄ 电极电化学性能的影响. 结果表明: 在 1 mol/L LiClO₄/PC 电解液体系中, 少量的 VES (5%)能够在电化学过程中先于 PC 在 CMS 表面还原, 形成稳定的 SEI 膜, 明显抑制 PC 和溶剂化锂离子共嵌入石墨层间, 改善了电池的循环性能. 此外, 电解液 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES (V: V)在 LiFePO₄ 电极中展现出良好的电化学稳定性.

关键词 乙烯基亚硫酸乙烯酯(VES); 电解液添加剂; 固体电解质界面(SEI)膜; 碳酸丙烯酯

Electrochemical Behavior of Vinyl Ethylene Sulfite as an Electrolyte Film-forming Additive in Lithium Ion Batteries

Yao, Wanhao^a Li, Jie^a Zhang, Zhongru^a Gao, Jun^a

Wang, Zhoucheng^b Yang, Yong^{*,a}

(^a State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

(^b Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A film-forming additive, vinyl ethylene sulfite (VES) with both vinylene group and sulfite group, affects the electrochemical performance of carbonaceous mesophase spherules (CMS) and LiFePO₄ electrode. The results indicated that a small amount of VES (5%) could be reduced prior to the propylene carbonate (PC) solvent on the surface of CMS electrode in PC-based electrolyte to form a stable solid electrolyte interphase (SEI) layer, so co-intercalation of PC and solvated lithium ions to graphite could be suppressed. Furthermore, the electrolyte of 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES (V: V) exhibited excellent electrochemical stability in the LiFePO₄ electrode.

Keywords vinyl ethylene sulfite; electrolyte additive; solid electrolyte interphase (SEI) layer; propylene carbonate

电解液是锂离子电池的重要组成部分, 不仅与正负极输送和传导电流密切相关, 而且也在很大程度上影响着电池的比能量、安全性能、倍率性能、循环寿命和生产成本等^[1,2]. 其中, 碳酸丙烯酯(PC)具有价格便宜、低熔点(-49.2 °C)、高介电常数、宽的电化学窗口、高化

学稳定性和光稳定性等优点^[3], 因此, 含有 PC 溶剂的电解液具有更好的低温性能和安全性能. 然而进一步研究发现, 当 PC 为溶剂的电解液应用于含有石墨类电极材料的锂离子电池时, PC 和溶剂化的锂离子会共同嵌入到石墨层间, 导致石墨结构破坏, 电池循环性能下

* E-mail: yyang@xmu.edu.cn

Received May 5, 2009; revised July 3, 2009; accepted July 20, 2009.

国家自然科学基金(Nos. 20473068, 29985310)及国家“973”计划(No. 2007CB209702)资助项目.

降^[4,5]. 文献中主要采用两种方法来解决这个问题, 包括对石墨材料进行包覆^[6]以及选择合适的添加剂^[7-10]. 其中成膜添加剂能够优先于 PC 在石墨表面还原, 形成一层致密的固体电解质界面(SEI)膜, 起到了阻止 PC 和溶剂化锂离子对石墨结构的破坏作用^[7-10].

有机碳酸酯如碳酸亚乙烯酯(VC)^[7]或乙烯基碳酸乙酯(VEC)^[8]是目前研究比较多的成膜型添加剂, 它们因含有不饱和双键而活性较高, 都能在电化学过程先于 PC 分解, 有效改善锂离子电池的电化学性能. 另一类含有亚硫酸酯官能团的添加剂如亚硫酸乙酯(ES)^[9]或亚硫酸丙酯(PS)^[10]加入到 PC 基电解液中, 也能在石墨表面形成稳定的 SEI 膜, 从而阻止 PC 和溶剂化锂离子对石墨结构的破坏.

因此本文选择具有不饱和双键和亚硫酸酯双官能团的乙烯基亚硫酸乙酯(VES)作为锂离子电池成膜添加剂, 并对其加入到 PC 基电解液中后, 在中间相碳微球(CMS)和磷酸铁锂电极材料上的电化学行为进行研究.

1 实验部分

将添加剂 VES ($C_4H_6SO_3$)和 ES ($C_2H_4SO_3$)(福建创鑫科技发展有限公司, 福州)用 4 Å 分子筛在氩气气氛下浸泡干燥, $LiClO_4$ (国泰华荣化工新能源有限公司, 张家港)在 120 °C 下真空干燥 10 h 后迅速转移至充满氩气气氛的手套箱中(Labmaster100, Mbraun, 德国), 在手套箱中分别配制 1 mol/L $LiClO_4/PC$, 1 mol/L $LiClO_4/PC+5\%VES$ (V/V)和 1 mol/L $LiClO_4/PC+5\%ES$ (V/V)的电解液.

电解液离子电导率的测量由电化学交流阻抗谱拟合得到, 交流阻抗谱在 CHI608A 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司, 上海)上测定, 所用电极为铂电极, 电解池常数用 0.1 mol/L KCl 溶液进行校准. 在手套箱中将一定量的电解液装入电解池中, 插入铂电极并密封, 在 238~303 K 区间内进行测量, 交流激励信号的振幅为 ±10 mV, 频率范围为 1 Hz~100 kHz.

将中间相碳微球(杉杉科技, 东莞)、碳黑和 PVDF 按照 85:5:10 的质量比球磨混合, 然后将混合均匀的浆液涂覆在干净干燥的铜箔上, 80 °C 真空干燥 5 h 后用油压机在 20 MPa 压力下压实制得电极片, 放于氩气手套箱中备用. 将 CMS 电极片与金属锂组装成扣式电池, 室温下用充放电测试系统(Land CT2001A, 武汉)在 2~0.005 V 电压区间进行恒流充放电测试, 电流为 32 mA/g. 以 CMS 为工作电极, 金属锂箔为对电极和参比电极, 在 CHI604A 电化学工作站上(上海辰华仪器有限公司, 上海)进行循环伏安测试, 扫描速率为 0.2 mV/s,

电压范围为 3~0.005 V.

将 $LiFePO_4$ 、碳黑和 PVDF 按照 78:12:10 质量比混合, 以铝箔为集流体, 组装成为 $LiFePO_4/Li$ 电池, 在 2.0~3.9 V 范围内进行充放电测试, 充放电电流前三次循环为 30 mA/g, 随后为 150 mA/g. 以 $LiFePO_4$ 为工作电极, 金属锂为对电极和参比电极, 在 CHI604A 电化学工作站上进行线性伏安扫描, 扫描速率为 0.5 mV/s, 电压范围从开路电压(OCP)扫描至 7.0 V.

将含有 1 mol/L $LiClO_4/PC$ 电解液的 CMS/Li 电池充电 10 h 和含有 1 mol/L $LiClO_4/PC+5\%VES$ 电解液的 CMS/Li 电池充电至 0.005 V 后在手套箱中拆开, 取出工作电极, 用 PC 冲洗, 在手套箱过渡仓中真空干燥 2 h. 用 LEO-1530 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国 LEO 公司, 德国)和电子能谱仪(EDS, Oxford Instrument, 英国)分别对电极材料表面进行形貌观察和成分分析.

2 结果与讨论

由量子化学计算结果可知^[11], VES 的最低未占据轨道能量(E_{LUMO})远低于 PC 的, 根据前线轨道理论, 分子最低未占据轨道对应于分子的还原电位, 一般认为分子最低未占据轨道能量越低, 还原性越好. 所以, 添加剂 VES 比溶剂 PC 具有更强的得电子能力, 更易于在电极表面还原.

图 1 是不同电解液的离子电导率随温度的变化曲线, 由图 1a 可以看出, PC 基电解液在 238 K 时离子电导率仍高达 0.48 mS/cm, 具有较好的低温导电性能. 当电解液中含有 5% VES 时, 虽然离子电导率略有降低, 但在 238 K 时仍有 0.40 mS/cm (图 1b), 保持了电解液良好的离子导电性能.

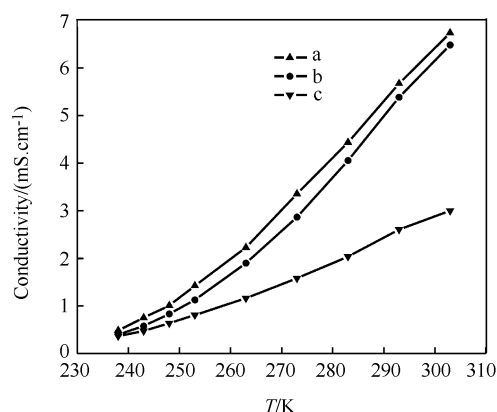


图 1 (a) 1 mol/L $LiClO_4/PC$, (b) 1 mol/L $LiClO_4/PC+5\%VES$ 和(c) 1 mol/L $LiClO_4/VES$ 电解液的离子电导率随温度的变化曲线

Figure 1 Conductivity vs. temperature diagrams of (a) 1 mol/L $LiClO_4/PC$, (b) 1 mol/L $LiClO_4/PC+5\%VES$ and (c) 1 mol/L $LiClO_4/VES$ electrolytes

图 2 为 CMS/Li 电池分别在无添加剂和有添加剂 VES 的 PC 基电解液中前两周的充放电曲线. 没有添加剂的 PC 基电解液中(图 2a), 仅在 0.87 V 左右有一个长的放电平台, 其对应于 PC 和溶剂化锂离子共同嵌入石墨电极层间, 最终导致石墨结构遭到破坏^[4]. 然而加入 5%VES 后, CMS 表现出完全不同的电化学行为(图 2b): 在 1.55 V 左右处出现一个放电平台, 这对应于 VES 在电极表面的还原分解, 随后在 0.25~0.005 V 处出现对应于锂离子在石墨层间的嵌入和脱出的充放电平台. 第二周充放电曲线中 1.55~0.8 V 处没有再出现放电平台, 显示出正常的充放电曲线, 这说明 CMS 表面已经形成了稳定的 SEI 膜. 另外, 对比使用不同添加剂 VES 或 ES 电池的循环性能可以看出(图 3), 含有添加剂 ES 电池的

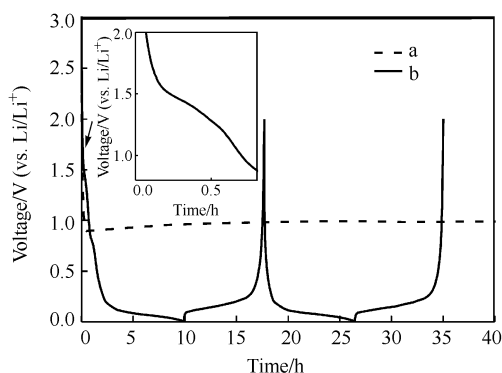


图 2 CMS/Li 电池在 (a) 1 mol/L LiClO₄/PC 和(b) 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES 电解液中前两周的充放电曲线

Figure 2 The first and second charge/discharge curves of CMS/Li cells using (a) 1 mol/L LiClO₄/PC and (b) 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES as electrolytes

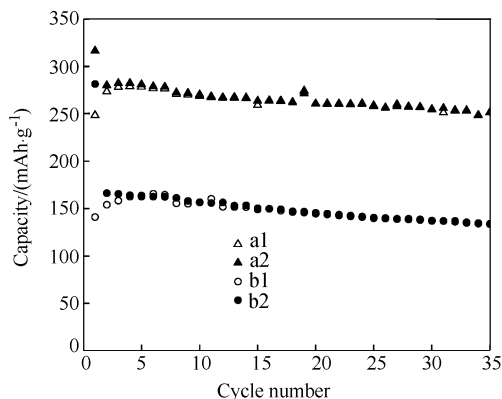


图 3 CMS/Li 电池在(a1) (a2) 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES 和 (b1) (b2) 1 mol/L LiClO₄/PC+5%ES 两种电解液中的循环性能 (a1, b1)代表放电比容量, (a2, b2)代表充电比容量, 电流密度为 32 mA/g, 电压范围为 2.0~0.005 V vs. Li/Li⁺

Figure 3 Cycle performances of CMS/Li cells in two kinds of electrolytes, (a1) (a2) 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES and (b1) (b2) 1 mol/L LiClO₄/PC+5%ES

(a1, b1) discharge capacity density, (a2, b2) charge capacity density, current density=32 mA/g, cutoff voltage=2.0~0.005 V vs. Li/Li⁺

首次充电容量仅有 281.4 mAh/g, 库仑效率也只有 50.1%. 而含有添加剂 VES 电池的首次充电容量达到 316.3 mAh/g, 库仑效率达到 78.5%, 而且随后库仑效率接近 100%.

然而, 由前期研究结果可知^[11], 当以人造石墨 (CAG)为工作电极, 电解液中含有 5%VES 并不能阻止 PC 和溶剂化锂离子的共嵌, 这是由于 CMS 和人造石墨结构和形貌上的差别, 致使它们在同种电解液中的电化学行为也有差异^[12]. 拉曼光谱在分析石墨结构方面是一种很有效的手段^[13]. 一般地, 在碳材料的拉曼光谱中, 在 1578 和 1329 cm⁻¹附近出现两个峰, 1578 cm⁻¹为石墨化碳 sp² 电子结构对应 E_{2g} 振动模式, 称为 G 线; 1329 cm⁻¹为无定形碳 sp³ 电子结构对应 A_{1g} 振动模式, 称为 D 线. D/G 峰强度之比 R 与端面和石墨化程度有关, 峰强度比 R 越小, 端面越少, 石墨化程度越高. 图 4 是人造石墨 (CAG)和石墨化中间相碳微球 (CMS) 的拉曼光谱, 从图中可以看出, CMS 中峰强度比 R 相对较大, 说明 CMS 的石墨化程度比较低. 因此, 少量的 VES 就能在 CMS 表面形成 SEI 膜, 阻止 PC 和溶剂化锂离子的共嵌.

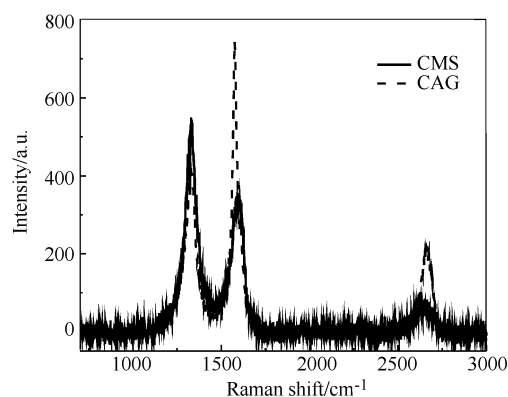


图 4 石墨化中间相碳微球 (CMS) 和人造石墨 (CAG) 的拉曼光谱

Figure 4 Raman spectra of the CMS and CAG

图 5 是 CMS 电极在不同电解液中的循环伏安曲线. 由图可知, 在无添加剂的 PC 基电解液中(图 5a), 0.87 V 左右开始出现由 PC 和溶剂化锂离子共嵌引起的还原峰, 而在低于 0.25 V 的锂离子在碳材料层间的嵌入脱出峰却没有出现, 说明 CMS 的结构在这个过程中已经被破坏. 但是当向电解液中加入 5%VES 后, 在首次嵌锂过程中(图 5b), 在 1.75~1.10 V 观察到还原峰, 这对应于 VES 在电极表面的还原分解, 此外, 在低于 0.25 V 出现了锂离子在石墨层间的嵌入脱出峰, 第二周就表现出典型的 CMS 循环伏安曲线(图 5c). 这些都与图 2 中的充放电曲线相一致.

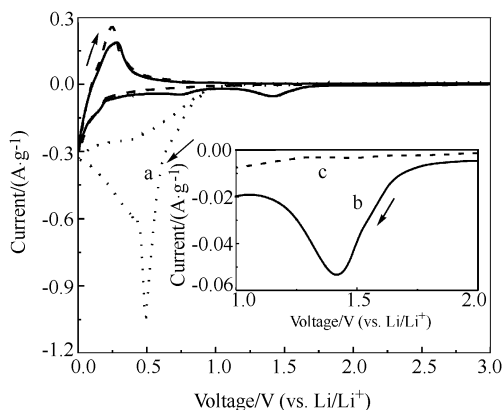


图5 CMS电极在(a) 1 mol/L LiClO₄/PC和1 mol/L LiClO₄/PC + 5%VES (第一周-b, 第二周-c)电解液中的循环伏安曲线. 扫描速度: 0.2 mV/s

Figure 5 Cyclic voltammograms of CMS electrode in (a) 1 mol/L LiClO₄/PC and 1 mol/L LiClO₄/PC + 5%VES (first cycle-b, second cycle-c) with scan rate 0.2 mV/s

图6是CMS电极在不同电解液中充电后的SEM图. 从图中可以明显地看出, 与充电前相比(图6a), 在1 mol/L LiClO₄/PC中充电后的CMS形貌发生很大变化, 其表面非常粗糙且有石墨脱落, 说明其结构已经遭到破坏(图6b); 当CMS在含有5%VES的PC基电解液中充电后, 结构相对稳定, 而且其表面覆盖了一层物质(图6c), 这就是我们通常所说的SEI膜.

为了证实VES是否参与形成了SEI膜, 用EDS对电极表面的SEI膜进行成分分析(图7), 在含有5%VES电解液中充电后的CMS表面检测到硫元素, 其结合能位于2.3 keV, 对应于亚硫酸盐类化合物中的硫. 可见VES的确参与了成膜过程, 而且正是这层SEI膜, 有效地阻止了PC和溶剂化锂离子的共嵌, 改善了PC基电解液的电化学性能.

虽然添加剂VES能够在石墨电极表面形成稳定的SEI膜, 但是它氧化电位的高低也影响着它能否应用于商品电池中. 图8是LiFePO₄正极材料在不同电解液中的线性伏安扫描(LSV)曲线, 从图中可以看出, 在1 mol/L LiClO₄/PC和1 mol/L LiClO₄/PC + 5%VES电解液中, 3.66 V左右分别出现一个氧化峰, 这对应于锂离子从LiFePO₄正极材料中脱出^[14,15]. 此外, 电解液1 mol/L LiClO₄/PC在LiFePO₄正极材料表面的氧化分解电位为5.03 V(图8a), 而当电解液中含有5%VES时, 它在LiFePO₄正极材料表面的氧化分解电位为4.91 V(图8b). 根据前线分子轨道理论, 分子最高占据轨道能量(E_{HOMO})越大, 它的氧化性就越强, 由计算结果知, VES的最高占据轨道能量比PC大^[11], 因此, 它的氧化电位比PC低, 这与实验结果一致. 由于LiFePO₄正极材料的充放电电压平台在3.5 V左右, 所以它在正常的充放电

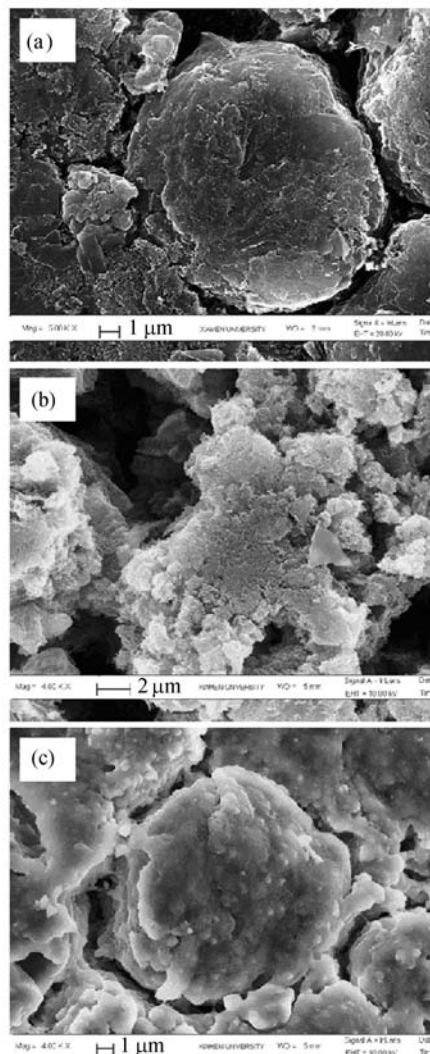


图6 CMS电极(a)充电前, 在(b) 1 mol/L LiClO₄/PC中充电10 h和在(c) 1 mol/L LiClO₄/PC + 5%VES中充电至0.005 V后的SEM图

Figure 6 SEM images of CMS electrode surface obtained (a) before charging, (b) after charging 10 h in 1 mol/L LiClO₄/PC and (c) after the first charge to 0.005 V in 1 mol/L LiClO₄/PC + 5%VES

过程中, VES不会在其表面发生氧化反应. 图9显示了LiFePO₄正极材料在含有5%VES电解液中的电化学循环性能. 由图可知, 无论是前几周的小倍率(0.2 C)充放电, 还是随后的1 C充放电, LiFePO₄在1 mol/L LiClO₄/PC + 5%VES电解液中表现出良好的循环性能.

3 结论

含有乙烯基亚硫酸乙烯酯的PC基电解液具有较高的低温离子电导率. VES的还原电位是1.5 V, 它能优先于PC在中间相碳微球(CMS)电极表面还原, 形成稳定的SEI膜, 从而抑制PC和溶剂化锂离子共嵌入石墨层

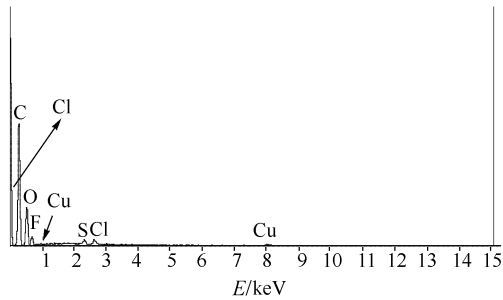


图 7 CMS 电极在 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES 中充电至 0.005 V 后的 EDS 图

Figure 7 EDS of CMS electrode after the first charge to 0.005 V in 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES

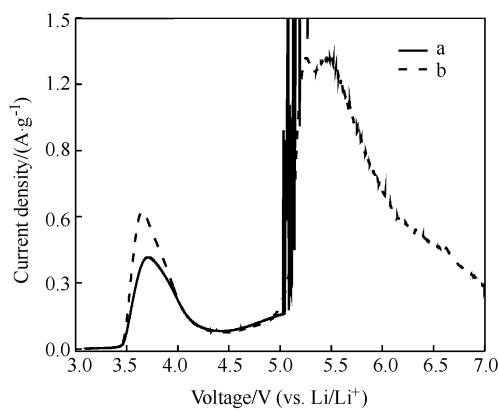


图 8 LiFePO₄ 正极材料在 (a) 1 mol/L LiClO₄/PC 和 (b) 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES 电解液中的线性伏安扫描(LSV)曲线, 扫描速度: 0.5 mV/s

Figure 8 Linear sweep voltammetry (LSV) curves of LiFePO₄ in the electrolyte of (a) 1 mol/L LiClO₄/PC and (b) 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES, scan rate: 0.5 mV/s

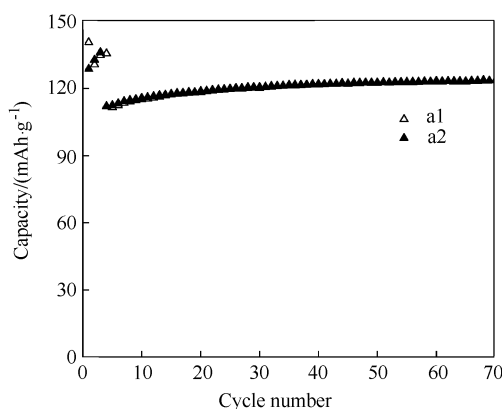


图 9 LiFePO₄ 正极材料在 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES 电解液中的循环性能

(a1) 充电, (a2) 放电

Figure 9 Cycle performance of LiFePO₄ cathode material in the electrolyte of 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES

(a1) charge process, (a2) discharge process

间, 改善其电化学性能. 石墨化程度越低, 形成稳定的 SEI 膜所需要添加剂 VES 的量就越少. 含有添加剂 VES 电解液的电化学性能优于含有 ES 电解液的电化学性能. 此外, VES 的氧化电位是 4.91 V, 因此具有较好的氧化稳定性. LiFePO₄ 在 1 mol/L LiClO₄/PC+5%VES 电解液中表现出良好的循环性能.

References

- 1 Beck, F.; Ruetschi, P. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2467.
- 2 Zheng, H.-H. *Electrolyte for Lithium Ion Batteries*, Chemical Industry Press, Beijing, **2007**, p. 12 (in Chinese). (郑洪河, 锂离子电池电解质, 化学工业出版社, 北京, **2007**, p. 12.)
- 3 Lee, J. T.; Lin, Y. W.; Jan, Y. S. *J. Power Sources* **2004**, *132*, 244.
- 4 Fujimoto, M.; Shoji, Y.; Kida, Y.; Ohshita, R.; Nohma, T.; Nishio, K. *J. Power Sources* **1998**, *72*, 226.
- 5 Zhang, H. L.; Sun, C. H.; Li, F.; Liu, C.; Tan, J.; Cheng, H. *M. J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4740.
- 6 Fu, L.; Gao, J.; Zhang, T.; Cao, Q.; Yang, L. C.; Wu, Y. P.; Holze, R. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 904.
- 7 Jeong, S. K.; Inaba, M.; Mogi, R.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z. *Langmuir* **2001**, *17*, 8281.
- 8 Hu, Y. S.; Kong, W. H.; Hong, L.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 126.
- 9 Wrodnigg, G. H.; Besenhard, J. O.; Winter, M. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 470.
- 10 Wrodnigg, G. H.; Wrodnigg, T. M.; Besenhard, J. O.; Winter, M. *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 148.
- 11 Yao, W. H.; Zhang, Z. R.; Gao, J.; Li, J.; Xu, J.; Wang, Z. C.; Yang, Y. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1102.
- 12 Hu, Y. S.; Kong, W. H.; Wang, Z. X.; Li, H.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A442.
- 13 Yang, J.; Xie, J.-Y.; Wang, J.-L. *Principle and Techniques for Chemical Power Sources*, Chemical Industry Press, Beijing, **2006**, p. 247 (in Chinese). (杨军, 解晶莹, 王久林, 化学电源测试原理与技术, 化学工业出版社, 北京, **2006**, p. 247.)
- 14 Kim, J. K.; Cheruvally, G.; Ahn, J. H.; Hwang, G. C.; Choi, J. B. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 2371.
- 15 Liu, H. W.; Tang, D. G. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1897.

(A0905051 Lu, Y.)