

白藜芦醇对长期贮存锂离子电池 电解液性能的影响

张 蕾, 张绪平, 张思维, 庄全超*
(中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 锂离子电池电解液从制造完成到使用, 一般都会经历灌装、运输和贮存的过程, 了解长期贮存过程对锂离子电池电解液性能的影响, 对锂离子电池的生产具有一定的理论指导意义。本文运用电化学阻抗谱(EIS)测试并结合循环伏安法(CV)测试、充放电测试、扫描电子显微镜(SEM)等研究了 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6\text{-EC:EMC}$ 基础电解液中添加不同浓度白藜芦醇(RES)时, 在长期贮存过程中对石墨电极性能的影响及机制。研究表明, 新鲜的基础电解液在经历 6 个月的贮存后, 石墨电极在其中无论是可逆循环容量还是循环稳定性(容量保持率)均出现大幅度的下降。这主要是由于在经历 6 个月贮存后的基础电解液中, 石墨电极表面形成的 SEI 膜较厚, 进而导致锂离子嵌入过程的不稳定造成的。在基础电解液中添加不同浓度的白藜芦醇均能有效抑制电解液长期贮存造成的石墨电极在其中电化学性能的下降, 当基础电解液中含有 200 ppm 白藜芦醇经历 6 个月贮存后, 石墨电极无论是可逆容量还是循环性能稳定性甚至优于在新鲜的电解液中。

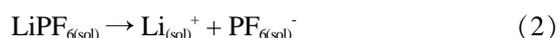
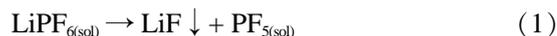
关键词: 锂离子电池; 电解液; 石墨电极; 白藜芦醇

1 引言

锂离子电池电解液是电池中离子传输的载体, 一般由锂盐和有机溶剂组成。电解液在锂电池正、负极之间起到传导离子的作用, 是锂离子电池获得高电压、高比能等优点的保证。电解液一般由高纯度的有机溶剂、电解质锂盐以及必要的添加剂等原料, 在一定条件下、按一定比例配制而成的^[1]。 LiPF_6 基混合烷基碳酸酯有机电解液是目前锂离子电池技术中标准电解液体系, 常用的溶剂有碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)以及碳酸甲乙酯(EMC)等。电解液质量的好坏, 将直接影响锂电池的性能, 同时也在一定程度上影响锂离子电池的安全性^[2,3]。

LiPF_6 的热稳定性较差, 特别是在高温($> 50 \text{ }^\circ\text{C}$)

和微量水分存在的条件下, 易于分解。在 LiPF_6 基电解液中, LiPF_6 的分解和解离是两个相互竞争的过程。



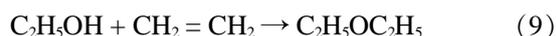
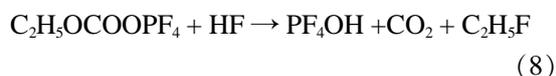
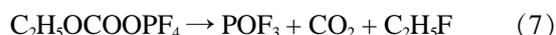
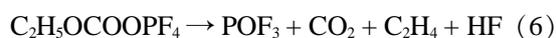
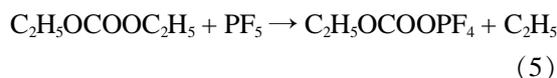
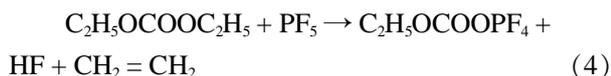
可以看出, 阻止电解液中 LiPF_6 分解的主要方法就是增加它的解离度, 降低相互接触的离子对的浓度。例如, 在电解液中加入硼基化合物^[4]或氮杂醚^[5]作为阴离子俘获剂或加入冠醚^[6]作为阳离子俘获剂均能增加 LiPF_6 的解离度, 抑制电解液中 LiPF_6 的分解, 增进电解液的稳定性。

当电解液中存在微量水分时(商品化电解液中一般都会存在不少于 5 ppm 的水分), LiPF_6 在电解液中和微量的水会发生以下反应, 加速 LiPF_6 的分解过程。

引用格式: Zhang L, Zhang X P, Zhang S W, Zhuang Q C. Influence of resveratrol on performance of long-term storage's lithium-ion battery electrolyte. *J. Electrochem.*, 2021, 27(1): 83-91.



电解液中没有解离的 LiPF_6 分解产生的 PF_5 是一个强路易斯酸, 它将会攻击水分子中氧原子上的孤电子对, 而发生分解反应, 进而加速 LiPF_6 的分解过程。相类似的, 它也会攻击溶剂分子中氧原子上的孤电子对, 而发生分解反应。以 LiPF_6 -DEC 电解液为例, 其中可能会发生以下分解反应^[7]。



当电解液中存在 EC 时, 还存在 PF_5 催化的 EC 的开环聚合反应以及 EC 与 DMC 的聚合反应。



上述反应过程的存在会导致, 即使是在常温下贮存, 电解液也会随时间的延长而变质和性能下降。电解液从制造完成到使用, 一般都会经历灌装、运输和贮存的过程, 了解长期贮存对锂离子电池电解液性能的影响, 对锂离子电池的生产具有一定的理论指导意义。

白藜芦醇(3,4',5'-三羟基芪)是一种非黄酮类多酚化合物, 结构式如图 1 所示^[8], 可在葡萄叶及葡萄皮中合成, 是葡萄酒和葡萄汁中的生物活性成分, 具有抗氧化、抗炎、抗癌及心血管保护等作用。

白藜芦醇分子中的三个羟基能够与锂离子发

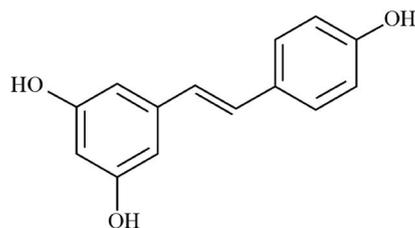


图 1 白藜芦醇的结构式

Figure 1 The structural formula of resveratrol

生配位作用, 甚至是螯合作用, 进而促进 LiPF_6 的解离过程。同时, 其抗氧化作用可以打断自由基链, 阻止(4)-(11)式的发生。可以合理预测, 在电解液中适当添加白藜芦醇有可能改进电解液的长期贮存性能。基于以上考虑, 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, 结合充放电测试、循环伏安法(CV)和扫描电子显微镜(SEM)研究了 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6\text{-EC:EMC}$ 电解液中添加不同浓度白藜芦醇时, 在长期贮存过程中对石墨电极性能的影响及机制。

2 实验

基础电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6\text{-EC:EMC}$ (体积比为 3:7, 安徽兆达新能源科技有限公司); 白藜芦醇购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 其光热稳定差, 需冷冻贮存。实验中从冰箱冷藏室里取出一定量的白藜芦醇在手套箱中晾干后, 直接使用。

CV 和 EIS 实验在自制三电极玻璃电解池中完成, 充放电性能实验在 2032 扣式电池中完成, 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)、10% 的 PVDF-HFP 粘合剂 (HS910, Elf2atochem, 美国) 组成, 涂覆活性材料量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

充放电测试在 LAND CT2001A 电池检测系统(武汉蓝电科技股份有限公司)上完成, 充放电电压范围是 $3 \sim 0.001 \text{ V}$, 充放电倍率为 0.1 C 。CV 和 EIS 测试均在电化学工作站 (CHI660D, 上海辰华仪器厂) 上完成, 电极片规格为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 。CV 实验中, 电位扫描速度为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。电化学阻抗实验中频率的测试范围为 $10^5 \sim 10^2 \text{ Hz}$, 施加的交流信号振幅为 5 mV 。电极极化电位的改变通过电位阶跃实现, 在进行阻抗测试前, 电极在极化电位平衡 1 h 。三电极体系装好后搁置 2 h 再进行测试, 以保证电解液对电极材料均匀湿润。实验中获得的阻抗数据用 Zview 软件进行拟合。电极形貌使用 LEO 1530 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Oxford Instrument) 进行观测。

3 结果与讨论

3.1 充放电测试结果

图 2 为石墨电极在新鲜(未经贮存)和经 6 个月贮存后的基础电解液中以及添加 50 ppm、100 ppm、200 ppm 和 300 ppm 白藜芦醇的基础电解液中的循环性能曲线。可以看出, 石墨电极在新鲜和经 6 个月贮存后的基础电解液中首周放电比容量

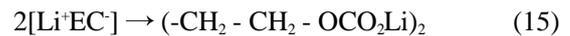
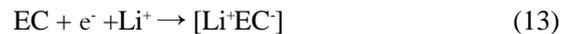
分别为 $381.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $350.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 第 2 周放电比容量分别为 $339.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $314.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经过 100 周循环后, 放电比容量分别为 $339.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $268.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对于第 2 周的容量保持率分别为 99.8% 和 85.4%, 显示石墨电极在新鲜的基础电解液中循环性能比较稳定, 然而在经过 6 个月贮存后的基础电解液中, 相比于在新鲜的基础电解液中, 石墨电极的可逆容量和循环性能稳定性均出现不同程度的下降。在经过 6 个月贮存后添加 50 ppm、100 ppm、200 ppm 和 300 ppm 白藜芦醇的电解液中, 石墨电极的首周放电比容量分别为 $353.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $364.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $367.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $336.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 第 2 周放电比容量分别为 $313.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $329.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $337.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $314.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 100 周循环后, 放电比容量分别为 $308.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $307.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $342.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $318.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对于第 2 周的容量保持率分别为 98.3%、93.2%、127.0% 和 101.1% (在含有 200 ppm 和 300 ppm 白藜芦醇的电解液中, 前 6 周放电比容量出现了升高的现象, 第 7 周放电比容量为 $343.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $329.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对于第 7 周的容量保持率为 99.7% 和 96.6%), 表明在电解液中添加白藜芦醇能够显著改善电解液的长期贮存性能, 当电解液中含有 200 ppm 白藜芦醇经历 6 个月贮存后, 石墨电极在其中的无论是可逆容量还是循环性能稳定性甚至优于在新鲜电解液中。

3.2 循环伏安研究结果

图 3 为石墨电极在新鲜的和贮存 6 个月后的基础电解液中以及贮存 6 个月含有 200 ppm 白藜芦醇的基础电解液中的循环伏安曲线。可以看出, 石墨电极在新鲜的基础电解液中, 首次负向扫描过程中在 0.8、0.5 和 0.0 V 附近出现了三个还原电流峰 (α 、 β 和 γ), 在第二次扫描过程中还原电流峰 α 和 β 消失, 显然这两个还原电流峰是与石墨电极表面形成 SEI 膜的过程相关。根据 Naji 等^[9]的研究结果可知, SEI 膜主要由溶剂分子 EC 还原分解产物组成, 其还原分解过程主要分为两个步骤—双电子还原过程和单电子还原过程, 即双电子还原过程:



单电子还原过程:



因此, 在 0.8 V 左右出现的还原电流峰 α 可归因于 EC 还原分解生成碳酸锂 (Li_2CO_3) 的过程, 在 0.5 V 左右生成的还原电流峰 β 可归因于 EC 还原分解生成烷基碳酸锂 (ROCO_2Li , $\text{R} = -\text{CH}_2, -\text{CH}_2\text{CH}_2, \dots$) 的过程, 而在 0.0 V 附近出现的还原电流峰 γ 与在正向扫描出现的氧化电流峰构成的一对氧化还原电流峰分别对应锂离子的嵌入/脱出过程。随着添加剂白藜芦醇含量的增加, 电解液中 EC 分子的还

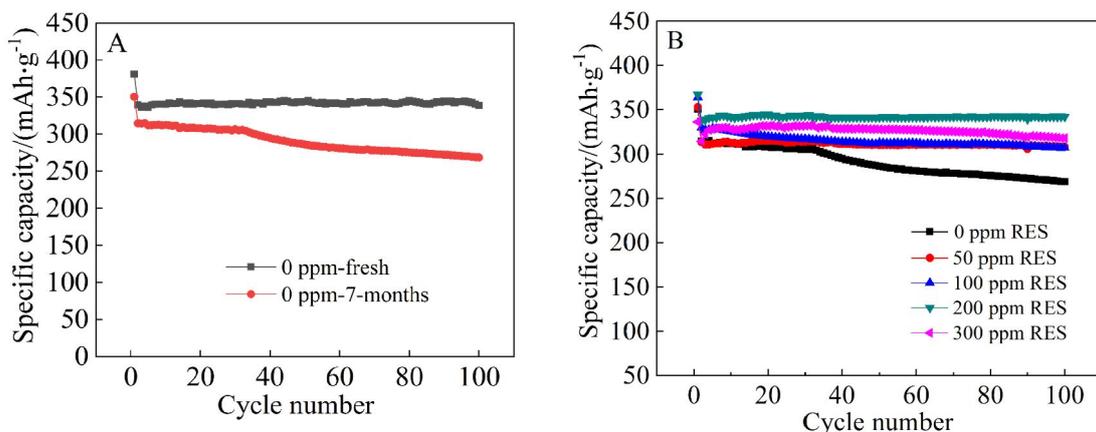


图 2 (A) 石墨电极在新鲜和贮存 6 个月后的基础电解液中的循环性能曲线; (B) 石墨电极在贮存 6 个月后添加不同含量白藜芦醇的电解液中的循环性能曲线。(网络版彩图)

Figure 2 (A) Cycling performance curves of graphite electrodes in fresh base electrolyte and in base electrolyte after 6 months of storage. (B) Cycling performance curves of graphite electrodes in electrolytes with different contents of resveratrol after 6 months of storage. (color on line)

原过程,特别是单电子还原生成 Li_2CO_3 的过程逐渐被抑制,但其对 EC 的双电子还原形成烷基碳酸锂的过程并没有明显的影响,同时循环性能有所减弱,因此在选择白藜芦醇作为电解液添加剂时,需要选择适合的量,加入量增加到 300 ppm 后反而其性能会下降^[4]。

石墨电极在贮存 6 个月后的基础电解液中,首周电化学扫描过程的循环伏安曲线特征与新鲜的基础电解液中基本一致,然而在随后的电化学扫描过程中,与锂离子嵌入相关的还原电流峰分裂为 0.0 V 和 0.2 V 附近的两个还原电流峰。石墨电极在贮存 6 个月后含有 200 ppm 白藜芦醇的基础电解液中,无论首周电化学扫描过程还是随后的电化学扫描过程中其循环伏安曲线特征均与在新鲜的基础电解液中相一致。结合充放电测试结果可以推测,相比于在新鲜的基础电解液中,石墨电极在贮存 6 个月后的基础电解液中电化学循环

性能的下降,主要是由于锂离子嵌入过程不稳定造成的(一步过程变为两步过程),而白藜芦醇的加入能够抑制这一现象的发生。

3.3 EIS 研究结果

图 4(A)-(C)所示为石墨电极在新鲜未添加白藜芦醇添加剂的电解液中首次阴极极化过程的 Nyquist 图随电极极化电位(3.0 ~ 0.1 V)的变化。可以看出,在开路电位(3.0 V)时,Nyquist 图由高频区域的一个半圆和低频区域的一段圆弧两部分组成。考虑到在进行阻抗谱测试之前石墨电极表面并不存在初始的 SEI 膜,且在开路电位下石墨电极在电解液中是稳定的,不会与电解液组分发生反应,此时的高频区的半圆应归因于接触阻抗^[10-13],低频区域的圆弧则反映了此电位下的石墨电极的阻滞电极特性^[4]。随着电极极化电位的降低,电极极化电位在 1.0 V 以上石墨电极在新鲜的电解液中的 EIS 谱特征基本保持不变。随着电极极化电位的进

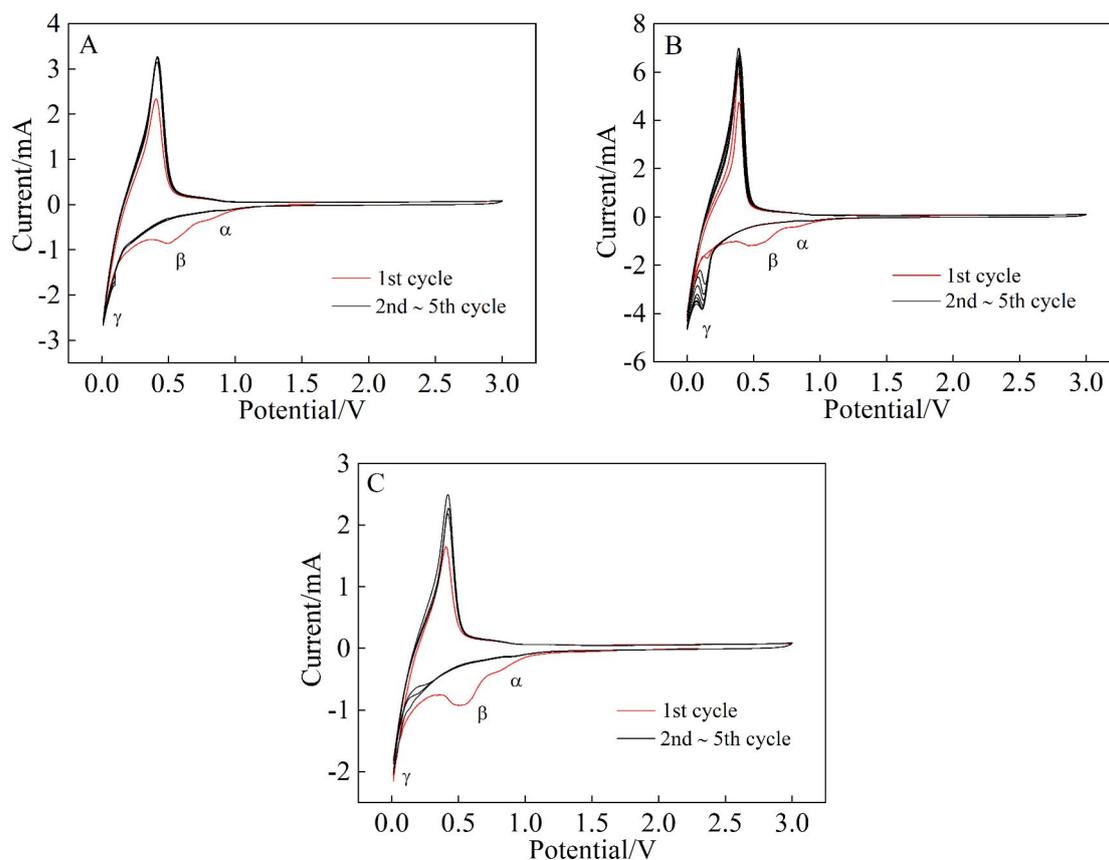


图 3 石墨电极在(A)新鲜的基础电解液中、(B)贮存 6 个月后的基础电解液中和(C)贮存 6 个月后含有 200 ppm 白藜芦醇的电解液中的循环伏安曲线。(网络版彩图)

Figure 3 Cyclic voltammograms of graphite electrodes (A) in fresh base electrolyte, (B) in base electrolyte after 6 months of storage and (C) in electrolyte containing 200 ppm resveratrol after 6 months of storage. (color on line)

一步降低,1.0 V 时,低频区的圆弧演变成中频区域的一个半圆和低频区域的一条斜线。此时,EIS 谱特征由三个部分组成,即高频区半圆、中频区半圆和低频区的斜线。根据 Aurbach 等^[15-18]的观点,高频区域半圆与锂离子通过 SEI 膜的迁移过程相关,中频区域半圆与电荷传递过程相关,而低频区的斜线则反映了锂离子在电极中的固态扩散的过程。同时考虑到,在开路电位下,Nyquist 图的高频区域即存在与接触阻抗相关的半圆,因此高频区域半圆除与锂离子通过 SEI 膜的迁移过程有关还应与接触阻抗有关,由于接触阻抗随电极极化电位的变化较小,高频区域半圆的变化应主要与 SEI 膜有关。1.0 V 以下,随电极极化电位的降低,EIS 谱的特征基本保持不变。

图 4(D)-(F)所示为石墨电极在贮存 6 个月后的基础电解液中首次阴极极化过程 EIS 的 Nyquist 图随电极极化电位(3.0 ~ 0.1 V)的变化。可以看出,电极极化电位在 1.0 V 以上石墨电极在贮存 6 个月后的基础电解液中的 EIS 谱特征与在新鲜的电解液中基本一致,但 1.0 ~ 0.7 V 之间,石墨电极在贮存 6 个月后的基础电解液中的 EIS 谱特征由四部分组成,即高频区域、中高频区域和中频区域各存在一个半圆和低频区域的一条斜线。电极极化电位在 0.6 V 以下,中高频区域和中频区域的半圆融合为一个半圆,此时 EIS 谱特征转变为由三部分组成,即高频区域和中频区域各存在一个半圆和低频区域的一条斜线。我们先前的研究结果^[19,20]表明,锂离子嵌入过程不稳定,即电极片中出现不同

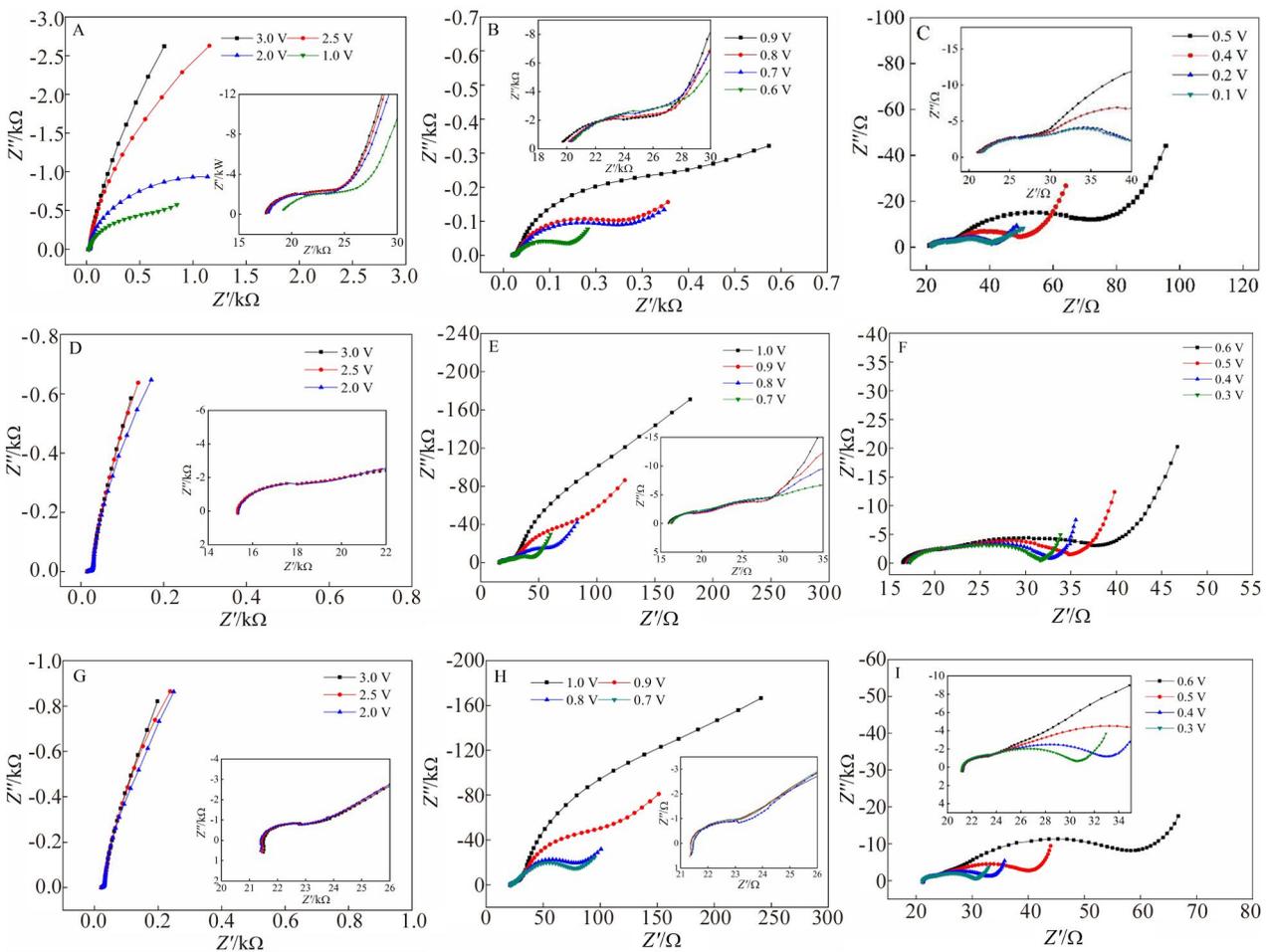


图 4 石墨电极在(A)-(C)新鲜的基础电解液、(D)-(F)贮存 6 个月后的基础电解液和(G)-(I)贮存 6 个月后含有 200 ppm 白藜芦醇的电解液中首次放电过程的电化学阻抗谱。(网络版彩图)

Figure 4 Electrochemical impedance spectra of the graphite electrode during the first lithium-ion insertion process (A)-(C) in fresh base electrolyte, (D)-(F) in base electrolyte after 6 months of storage and (G)-(I) in electrolyte containing 200 ppm resveratrol after 6 months of storage. (color on line)

尺寸分布的颗粒以及形成薄厚不同的电极层时,会造成中频区域与电荷传递过程相关的半圆分裂为两个半圆,在阻抗谱中形成第三个半圆,但本研究中不存在电极片中出现薄厚不同的电极层的情况,因此我们推测,这一锂离子嵌入过程的不稳定主要是由于石墨电极表面形成的 SEI 膜厚度较大且不均匀造成的。石墨电极在贮存 6 个月后的含有 200 ppm 白藜芦醇的基础电解液中首次阴极极化过程 EIS 谱特征随电极极化电位(3.0 ~ 1.0 V)的变化,与在新鲜的基础电解液中基本一致,显示在电解液中添加白藜芦醇能够有效抑制锂离子嵌入过程中的不稳定性,这与 CV 的研究结果基本一致。

根据实验结果,选取如图 5 所示的等效电路来对实验中获得 EIS 数据进行了拟合。其中, R_s 代表活性材料与电极片、集流体和电池壳之间的接触阻抗, R_{SEI} 和 Q_{SEI} 分别代表锂离子通过石墨电极表面形成的 SEI 膜电阻和电容, R_{ct} 和 Q_{dl} 分别代表电荷传递电阻和双电层电容, Q_D 代表与扩散相关的阻抗。

图 6 为石墨电极在新鲜的基础电解液、贮存 6 个月后的基础电解液和添加 200 ppm 白藜芦醇的电解液中 R_{SEI} 、 R_{ct} 随电极极化电位的变化。可以看出,无论在新鲜的基础电解液、贮存 6 个月后的基础电解液还是添加 200 ppm 白藜芦醇的电解液中 R_{SEI} 和 R_{ct} 随电极极化电位的变化规律基本相同,与理论上的预测和我们先前报道的结果基本一致^[21,22]。石墨电极在含有 200 ppm 白藜芦醇的电解

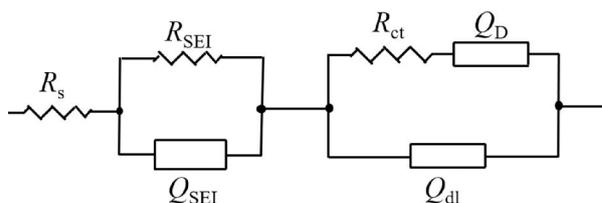


图 5 石墨电极首次放电过程的等效电路图

Figure 5 Equivalent circuit proposed for fitting impedance spectra of graphite electrode during the first lithium-ion insertion process

液中 R_{SEI} 的值最小(相对应于 SEI 膜厚度最小),在贮存 6 个月后的基础电解液中 R_{SEI} 的值最大;石墨电极在新鲜的基础电解液和贮存 6 个月后的基础电解液中 R_{ct} 的值大小相近,但在贮存 6 个月后的含有 200 ppm 白藜芦醇的电解液中 R_{ct} 的值明显小于前两者。上述结果表明,电解液在长期贮存过程中,性能下降主要是由于石墨电极表面形成的 SEI 膜阻抗值增大,长期贮存过程对电荷传递过程(R_{ct} ,对应于交换电流密度)影响不大。在电解液中添加白藜芦醇能够显著地降低 SEI 膜的阻抗值,同时也能适当降低电荷传递电阻特别是 0.4 V 以上的电荷传递电阻。

3.4 SEM 研究结果

图 7 为石墨电极在新鲜的基础电解液、贮存 6 个月后的基础电解液和贮存 6 个月后的含有 200 ppm 白藜芦醇的基础电解液中经历充放电循环 10 周后的 SEM 图像。可以看出,石墨电极在新鲜的

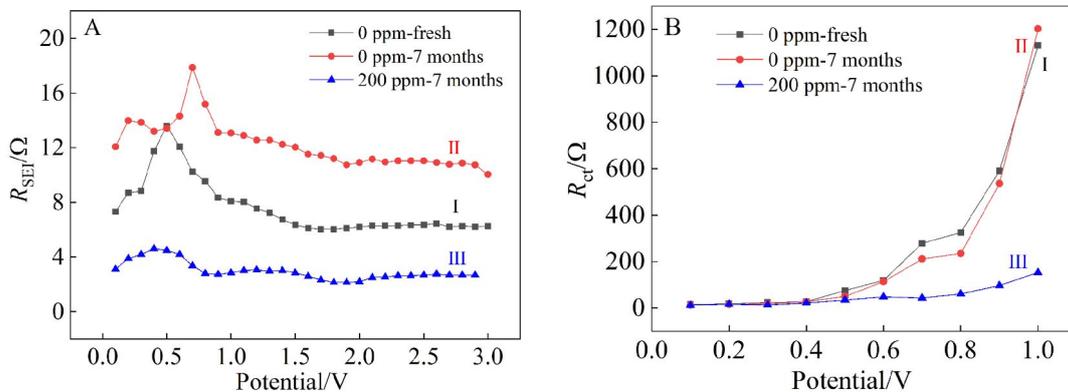


图 6 石墨电极在新鲜的基础电解液、贮存 6 个月后的基础电解液和贮存 6 个月后的含 200 ppm 白藜芦醇的电解液中(A) R_{SEI} 和(B) R_{ct} 随电极电位的变化。(网络版彩图)

Figure 6 Variations of (A) R_{SEI} and (B) R_{ct} with electrode potential of graphite electrodes in fresh base electrolyte, in base electrolyte after 6 months of storage and in electrolyte containing 200 ppm resveratrol after 6 months of storage. (color on line)

基础电解液、贮存 6 个月后的基础电解液和贮存 6 个月后含有 200 ppm 白藜芦醇的基础电解液中经历充放电循环 10 周后,其表面均明显被一层表面膜(SEI 膜)所覆盖。石墨电极在新鲜的基础电解液和贮存 6 个月后含有 200 ppm 白藜芦醇的基础电解液中,在低放大倍数下石墨碳纤维的棒状结构仍能很好地被观察到,而石墨电极在贮存 6 个月后的基础电解液中,在低放大倍数下石墨碳纤维的棒状结构已变得有些模糊不清,显示石墨电极在贮存 6 个月后的基础电解液中,其表面形成的 SEI 膜明显厚于在新鲜的基础电解液和贮存 6 个月后含有 200 ppm 白藜芦醇的基础电解液中,这与阻抗谱的研究结果是一致的。此外,相比于在新鲜的基础电解液中,在贮存 6 个月后含有 200 ppm 白藜芦醇的基础电解液中形成的 SEI 膜更为均匀地覆盖在石墨电极其表面,这可能是石墨电极在其中电化学循环性能更为优异的原因。

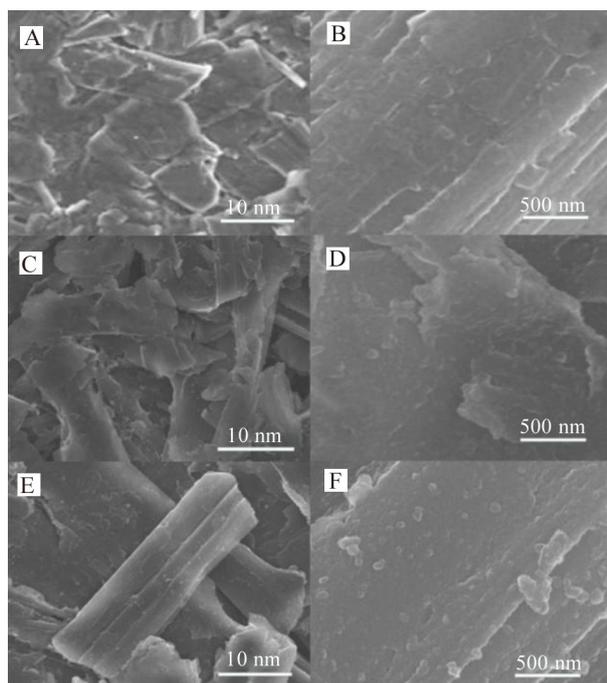


图 7 石墨电极在(A)-(B)新鲜的基础电解液、(C)-(D)贮存 6 个月后的基础电解液和(E)-(F)贮存 6 个月后含有 200 ppm 白藜芦醇的基础电解液中经历充放电循环 10 周后的 SEM 图像。

Figure 7 SEM images of graphite electrodes after 10 charge/discharge cycles (A)-(B) in fresh base electrolyte, (C)-(D) in base electrolyte after 6 months of storage and (E)-(F) in electrolyte containing 200 ppm resveratrol after 6 months of storage.

4 结 论

本文以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:EMC}(3:7, V/V)$ 为基础电解液,运用 EIS 并结合 CV、充放电测试、SEM 等研究了在基础电解液中添加不同浓度白藜芦醇时,在长期贮存过程中对石墨电极性能的影响及机制。充放电测试结果表明,新鲜的基础电解液在经历 6 个月的贮存后,石墨电极在其中无论是可逆循环容量还是循环稳定性(容量保持率)均出现大幅度的下降,第 2 周的可逆容量从 $339.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降为 $314.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经过 100 周循环后,相对于第 2 周的容量保持率从 99.8% 下降为 85.4%。在基础电解液中添加不同浓度的白藜芦醇(50 ppm、100 ppm、200 ppm 和 300 ppm)均能有效抑制电解液长期贮存造成的石墨电极在其中电化学性能的下降,当基础电解液中含有 200 ppm 白藜芦醇经历 6 个月贮存后,石墨电极在其中的无论是可逆容量还是循环性能稳定性甚至优异于在新鲜的基础电解液中,可逆容量为 $343.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经过 100 周循环后,相对于第 7 周可逆容量(可逆容量最高)保持率为 99.7%。CV、EIS 和 SEM 的测试结果表明,石墨电极在经历 6 个月贮存后的基础电解液中电化学性能的下降,主要是由于在经历 6 个月贮存后的基础电解液中,石墨电极表面形成的 SEI 膜较厚,进而导致锂离子嵌入过程的不稳定造成的,即在锂离子嵌入过程中,CV 中 0 V 附近与锂离子嵌入相关的还原电流峰分裂为 0.0 V 和 0.2 V 附近的两个还原电流峰,而在 EIS 中,1.0 ~ 0.7 V 之间与电荷传递过程相关的中频区域半圆分裂为两个半圆。

参考文献(References):

- [1] Zhuang Q C(庄全超), Wu S(武山), Liu W Y(刘文元), Lu Z D(陆兆达), et al. The research of organic electrolyte solutions for Li-ion batteries[J]. J. Electrochem. (电化学), 2001, 7(4): 23-32.
- [2] An S J, Li J L, Daniel C, Mohanty D, Nagpure S, Wood D L. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling[J]. Carbon, 2016, 105(1): 52-76.
- [3] Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. Chem. Rev., 2014, 114(23): 11503-11618.
- [4] Jiang N, Li B, Ning F H, Xia D G. All boron-based 2D material as anode material in Li-ion batteries[J]. J. Energy Chem., 2018, 27(6): 1651-1654.

- [5] Tasaki K, Nakamura S. Computer simulation of LiPF_6 salt association in Li-ion battery electrolyte in the presence of an anion trapping agent[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(9): 984-988.
- [6] Shimizu M, Koya T, Umeki M, Arai S. Communication intercalation/de-intercalation behavior of Li-ion encapsulated by 12-crown-4-ether into graphite electrode[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, 165(13): A3212-A3214.
- [7] Saqib N, Ganim C M, Shelton A E, Porter J M. On the decomposition of carbonate-based lithium-ion battery electrolytes studied using operando infrared spectroscopy[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, 165(16): A4051-A4057.
- [8] Bancuta O R, Chilian A, Bancuta I, Setnescu R, Setnescu T, Ion R M. Thermal characterization of resveratrol[J]. *Rev. Chim.*, 2018, 69(6): 1346-1351.
- [9] Zhuang Q C, Yang Z, Zhang L, Cui Y H. Diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion batteries[J]. *Prog. Chem.*, 2020, 32(6): 761-791.
- [10] Liu W, Shi Y L, Zhuang Q C, Cui Y L, Ju Z C, Cui Y H. Ethylene glycol bis(propionitrile) ether as an additive for SEI film formation in lithium-ion batteries[J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, 15(5): 4722-4738.
- [11] Ren T, Zhuang Q C, Hao Y W, Cui Y L. Influence of electrochemical performance of lithium ion batteries with the adding of LiF and LiCl[J]. *Acta Chim. Sin.*, 2016, 74(10): 833-838.
- [12] Zhao L Y, Bian S L, Ju Z C, Cu Y L, Cui Y H, Shi Y L, Zhuang Q C. Adiponitrile as a novel electrolyte additive for high-voltage lithium-ion batteries[J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, 14(10): 9755-9773.
- [13] Zuo W Q, Cui Y L, Zhuang Q C, Shi Y L, Ying P Z, Cui Y H. Effect of N-N dimethyltrifluoroacetamide additive on low temperature performance of graphite anode [J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, 15(1): 382-393.
- [14] Liu J Q, Zhuang Q C, Shi Y L, Yan X D, Zhao X, Chen X B. Tertiary butyl hydroquinone as a novel additive for SEI film formation in lithium-ion batteries[J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(49): 42885-42891.
- [15] Levi M D, Aurbach D. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(23): 4630-4640.
- [16] Levi M D, Aurbach D. Impedance spectra of porous, composite intercalation electrodes: the origin of the low-frequency semicircles[J]. *J. Power Sources*, 2005, 146(1/2): 727-731.
- [17] Deng X, Xie K, Li L, Zhou W, Sunarso J, Shao Z P. Scalable synthesis of self-standing sulfur-doped flexible graphene films as recyclable anode materials for low-cost sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2016, 107(1): 67-73.
- [18] Deng X, Zhao B T, Zhu L, Shao Z P. Molten salt synthesis of nitrogen-doped carbon with hierarchical pore structures for use as high-performance electrodes in supercapacitors[J]. *Carbon*, 2015, 93(1), 48-58.
- [19] Xu S D(徐守冬), Zhuang Q C(庄全超), Shi Y L(史月丽), Zhu Y B(朱亚波), Qiu X Y(邱祥云), Sun Z(孙智). Electrochemical impedance spectra of intercalation compound electrodes: models and theoretical simulations[J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 2011, 27(10): 2353-2359.
- [20] Xu S D, Zhuang Q C, Tian L L, Qin Y P, Fang L, Sun S G. Impedance spectra of nonhomogeneous, multilayered porous composite graphite electrodes for Li-ion batteries: experimental and theoretical studies[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(18): 9210-9219.
- [21] Zhuang Q C, Li J, Tian L L. Potassium carbonate as film forming electrolyte additive for lithium-ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2013, 222(15): 177-183.
- [22] Zhao X, Zhuang Q C, Xu S D, Xu Y X, Shi Y L, Zhang X X. A new insight into the content effect of fluoroethylene carbonate as a film forming additive for lithium-ion batteries[J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, 10(3): 2515-2534.

Influence of Resveratrol on Performance of Long-Term Storage's Lithium-Ion Battery Electrolyte

Lei Zhang, Xu-Ping Zhang, Si-Wei Zhang, Quan-Chao Zhuang*

(Lithium ion battery lab, School of Materials & Physics, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: Electrolyte of lithium-ion battery usually goes through processes of filling, transportation and storage from the completion of manufacture to the use. Understanding the influence of long-term storage process on performance of lithium-ion battery electrolyte is of theoretical significance for production of lithium-ion battery. Scanning electron microscope (SEM) images showed that the solid electrolyte interface (SEI) film formed on the surface of the graphite electrode was thicker in the base electrolyte after 6 months of storage. The charge/discharge test results showed that the reversible cycle capacity and cycle stability (capacity retention rate) of graphite electrode decreased significantly after 6 months of storage. This might be due to the thicker SEI film formed on the surface of the graphite electrode, which in turn led to the instability of the lithium-ion intercalation process. When the base electrolyte containing 200 ppm resveratrol was stored for 6 months, the reversible capacity and cycle performance stability of the graphite electrode were even better than those in fresh base electrolyte. The results of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV) indicated that adding 200 ppm resveratrol to the base electrolyte could effectively suppress the decline in the electrochemical performance of the graphite electrode caused by long-term storage of the base electrolyte.

Key words: lithium-ion battery; electrolyte; graphite electrode; resveratrol