

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

温度对石墨电极性能的影响

庄全超^{1,*} 魏国祯² 董全峰² 孙世刚^{2,*}¹中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116;²厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 运用电化学阻抗谱(EIS)并结合循环伏安法(CV)研究了石墨电极在25和60℃时在1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC(碳酸乙烯酯):DEC(碳酸二乙酯):DMC(碳酸二甲酯)电解液中, 以及60℃时在1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC+5%VC(碳酸亚乙烯酯)电解液中的首次阴极极化过程。发现高温下(60℃)石墨电极在1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC电解液中可逆循环容量衰减的主要原因在于其表面无法形成稳定的固体电解质相界面(SEI)膜。实验结果显示, VC添加剂能够增进高温下石墨电极表面SEI膜的稳定性, 进而改进石墨电极的循环性能。

关键词: 锂离子电池; 石墨电极; 电化学阻抗谱; SEI膜

中图分类号: O646

Influence of Temperature on the Performance of a Graphite Electrode

ZHUANG Quan-Chao^{1,*} WEI Guo-Zhen² DONG Quan-Feng² SUN Shi-Gang^{2,*}

¹School of Materials Science and Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu Province, P. R. China; ²State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: The first lithiation of a graphite electrode in 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC (ethylene carbonate):DEC (diethyl carbonate):DMC (dimethyl carbonate) electrolyte at 25 and 60 °C, and in 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC+5%VC (vinylene carbonate) electrolyte at 60 °C were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) combined with cyclic voltammetry (CV). It was found that deterioration of the graphite electrode's electrochemical performance was mainly caused by the unstable solid electrolyte interphase (SEI) film on the electrode's surface in 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC electrolyte at 60 °C. However, the use of VC as an additive to the above electrolyte significantly improved the electrochemical performance of the graphite electrode, which was attributed to an improvement in the stability of the SEI film that formed on the graphite electrode's surface.

Key Words: Lithium ion battery; Graphite electrode; Electrochemical impedance spectroscopy; SEI film

石墨的理论比容量(372 mAh·g⁻¹)较高, 且资源丰富, 在过去的十几年中石墨一直是商品锂离子电池的主导负极材料^[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电极/电解液界面发生还原反应, 形成覆盖在石墨电极表面的钝化层(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相界面膜(简称SEI膜)。SEI膜的形成对电极材料的性能产生至关重要的影响, 在过去的10多年中, 人们运用光谱学、显微学以及电化学技术对SEI膜的形成机理、组成结构、稳定性及其影响因素等进行了广泛的研究^[3-16], 但仍然存在许多问题尚未解决。

Received: September 24, 2008; Revised: December 15, 2008; Published on Web: January 7, 2009.

*Corresponding authors. Email: sgsun@xmu.edu.cn, zhuanguanchao@126.com; Tel: +86592-2180181.

国家重点基础研究发展规划(973)项目(2009CB220102)资助

电化学阻抗谱(简称 EIS)是研究发生在电极/电解质界面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^[17,18]. 在前期的工作中^[9], 我们运用 EIS 研究了锂离子电池电解液中甲醇杂质对石墨电极性能的影响机制, 发现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, 影响了碳酸乙烯酯(EC)的还原分解成膜过程.

在本文中, 我们进一步运用 EIS 研究石墨电极 25 和 60 °C 时在 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC(碳酸二乙酯):DMC(碳酸二甲酯)电解液中, 以及 60 °C 时在 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC+5%VC(碳酸亚乙烯酯)电解液中的首次阴极极化过程, 并结合循环伏安法(CV)探讨了温度和添加剂 VC 对石墨电极循环性能以及 SEI 膜成膜机制的影响.

1 实验

实验在自制的三电极玻璃电解池中完成. 金属锂片作为参比和辅助电极, 石墨电极按 90% 的石墨碳纤维(mesophase-pitch-based carbon fibers(MCF); Petoca, Japan)和 10% 的 PVDF-HFP (Kynar FLEX 2801, Elf-atochem, USA) 粘合剂的质量分数组成. 电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC(体积比为 1:1:1)和 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC+5%(体积分数)VC(张家港国泰华荣化工新材料公司).

温度的控制由高低温试验箱(WGD2010, 上海实验仪器总厂)完成. EIS 测试在电化学工作站(CHI660B, 上海辰华仪器厂)上进行, 频率测试范围为 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. 循环伏安

实验中电极电位的扫描速度为 1 mV·s⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 CV 研究结果

图 1(A) 为 25 °C 时石墨电极在 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中的电化学循环伏安曲线^[19]. 从图 1(A) 中可以看出, 石墨电极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, 这一电流峰显然与 EC 还原在石墨电极表面形成 SEI 膜有关^[20]; 峰 II 出现在 0.0 V 附近, 与锂离子的嵌入过程相关. 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.

当温度升高到 60 °C 时(图 1(B)), 可以看出石墨电极在相同电解液中的 CV 曲线与 25 °C 时存在很大的差别. 首先 60 °C 时石墨电极在首次负向电位扫描过程中没有出现与 EC 还原并在石墨电极表面形成 SEI 膜有关的电流峰; 其次锂离子在石墨电极中嵌脱过程的可逆性受到了极大的破坏, 随着循环扫描次数增加, 石墨电极的可逆循环容量不断衰减. 上述结果显示, 60 °C 时石墨电极在首次负向电位扫描过程中无法形成稳定的 SEI 膜. 说明 60 °C 时, 在石墨电极表面需要更多电解液组分的分解才可能形成稳定的 SEI 膜.

从图 1(C) 中可以看出, 60 °C 时在添加 5%VC 的 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中, 虽然石墨电极首次负向电位扫描过程中仍然没有出现与 SEI 膜形成相关的电流峰, 但与 60 °C 时在未添加 5%VC 的 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中相比, 石墨电极的循环性能得到了明显改善. 除石墨电极首次循环电位扫描过程中存在一定的不可逆容量外, 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. 上述结果表明,

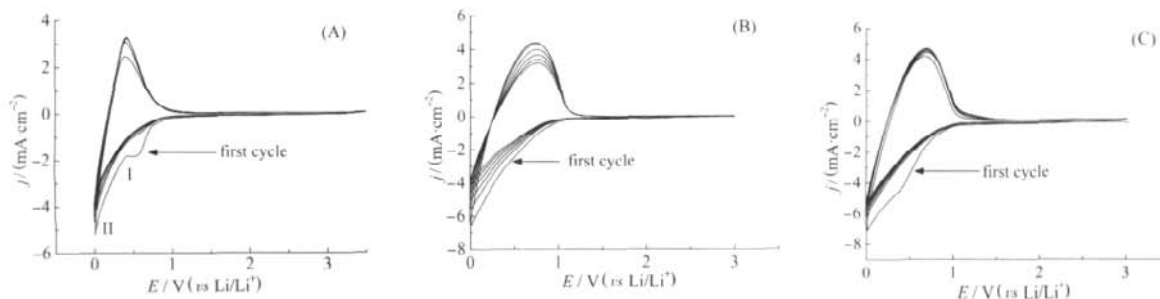


图 1 石墨电极的 CV 曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of graphite electrode

(A) 25 °C, 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC electrolyte^[19]; (B) 60 °C, 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC electrolyte; (C) 60 °C, 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC+5%VC electrolyte. The potential was scanned from OCV (open circuit voltage (3.0 V (vs. Li/Li⁺))) to 0.01 V at 1 mV·s⁻¹.

60 °C时在 VC 存在的条件下, 虽然能够在一定程度上改善石墨电极的电化学循环性能, 但仍然无法得到类似于常温下当电位大于 0.5 V 时在石墨电极表面形成稳定的 SEI 膜.

2.2 EIS 研究结果

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, 简称 HFA) 与 SEI 膜相关, 中频区域的半圆 (middle frequency arc, 简称 MFA) 与电荷传递过程有关, 低频区域是与 Warburg 阻抗相关的斜线 (low frequency straight line, 简称 LFSL)^[3,5,8,17,18].

25 °C 时石墨电极在 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中的首次阴极极化过程的 EIS 结果在前文中已经报道^[19]. 为了便于与本文 60 °C 的结果比较, 简述如下. 开路电位 (3.0 V (vs Li/Li⁺)) 下的 Nyquist 图在整个测试频率范围内为一段圆弧, 不存在 HFA, 说明在进行电化学扫描循环之前, 石墨电极表面不存在初始的 SEI 膜. 随着极化电位降低, 这一圆弧的曲率半径不断减小, 在 2.0 V 时变为一个近似半圆. 1.5 V 时的 Nyquist 图由高频区域一个拉伸变形的圆弧和低频区域的一条直线组成. 极化电位进一步降低至 1.0 V, Nyquist 图的基本特征与 1.5 V 时相似, 不发生明显的变化. 研究结果指出, 当电极电位

大于 1.0 V 时, 在石墨电极表面不存在电解液组分分解、还原形成 SEI 膜的过程. 0.9 V 时的 Nyquist 图的最重要特征是在高频区域出现了 HFA, 这与人们普遍接受的事实^[21], 即 SEI 膜在 1.0–0.8 V 之间开始形成是一致的. 在极化电位进一步降低至电极电位大于 0.6 V 的过程中, HFA 不断增大, 显示 SEI 膜不断增长; 随着极化电位进一步降低至电极电位小于 0.6 V 时, HFA 基本保持不变. 说明当电极电位小于 0.6 V 时在石墨电极表面已经形成了稳定的 SEI 膜, 它能够阻止溶剂化锂离子在石墨电极表面上的进一步还原、分解形成 SEI 膜的过程. 研究结果表明, 25 °C 下在 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中, 石墨电极首次阴极极化过程中 SEI 膜主要在 1.0–0.6 V 之间形成, 当电极电位小于 0.6 V 时这一 SEI 膜具有一定的稳定性, 不再随极化电位的改变而发生明显的变化.

在 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中, 60 °C 下石墨电极在其开路电位 3.0 V 时, EIS 的 Nyquist 图由两部分组成 (如图 2 所示), 即高频区域的 HFA, 低频区域与电荷传递过程相关的一段圆弧. 随电极电位降低, 低频区域与电荷传递过程相关的一段圆弧的曲率半径不断减小, 至 2.3 V 时演变为一个完整的半圆; 高频区域的 HFA 不断增大, 且在 2.5–2.3 V 之间急剧增大. 上述结果表明, 在 60 °C 时,

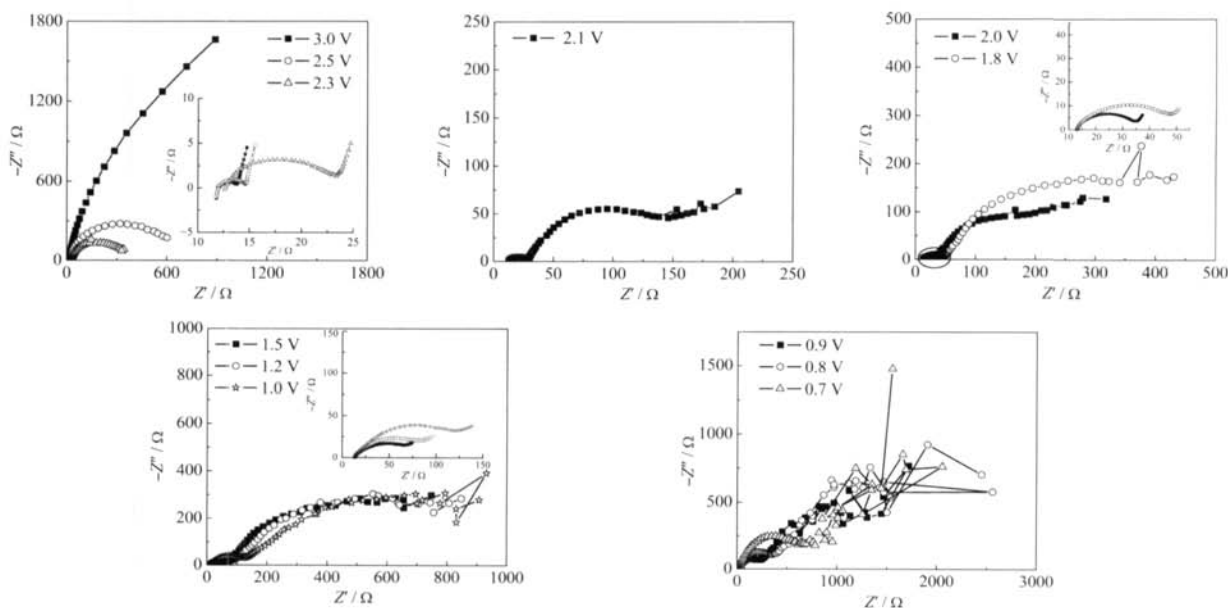


图 2 60 °C 时石墨电极在 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中首次阴极极化过程中 Nyquist 图随电极电位 (3.0–0.7 V) 的变化

Fig.2 Nyquist plots of graphite electrode during the first lithiation at various potentials (3.0–0.7 V) in 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC electrolyte at 60 °C

电解液组分在石墨电极表面上的反应活性增强,即使在开路电位下,也能够发生还原分解在石墨电极表面形成 SEI 膜,并且在 2.3 V 时电解液组分大量发生还原反应,导致 SEI 膜阻抗急剧增大. 2.1 V 时, EIS 的 Nyquist 图由三个部分组成,即高频区域与 SEI 膜相关的 HFA、中频区域与电荷传递过程相关的 MFA 以及低频区域与扩散相关的直线. 与 25 °C 下、0.9 V 时 Nyquist 图^[20]的低频区域才出现扩散相关的直线相比, 60 °C 时电解液组分在石墨电极表面的还原分解电位显著提高. 在电极电位进一步降低至 1.0 V 的过程中, 低频区域与扩散相关的直线消失, 中频区域与电荷传递过程相关的 MFA 增大, 显示此时在石墨电极表面形成的 SEI 膜对电解液组分的还原分解产生一定的抑制作用; 然而 HFA 仍然随电极电位的降低而不断增大, 表明电解液组分的还原分解过程并没有得到完全的抑制. 当电极电位低于 1.0 V 时, Nyquist 图的低频区域开始变得不规律, 并且随电极电位的降低, 逐渐向高频区域发展. 当电极电位低于 0.7 V 时, 已无法获得有意义的图形, 显示在 60 °C 下, 电解液组分的还原、分解产物不能够在石墨电极表面形成适当的 SEI 膜, 从而对电解液

组分的进一步还原分解实现有效的抑制, 形成稳定的石墨电极/电解液界面. 结合 CV 研究结果可以得出, 60 °C 下电解液组分反应活性的提高, 其反应产物不能在石墨电极表面形成稳定的 SEI 膜, 导致电解液组分的过度分解, 从而无法保证锂离子在石墨电极中实现可逆嵌脱, 是造成石墨电极在电化学循环扫描过程中可逆容量不断衰减的主要原因.

图 3 为 60 °C 时石墨电极在添加 5% VC 的 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中的首次阴极极化过程中, EIS 谱特征随电极电位的变化. 可以观察到, 在开路电位为 3.0 V 时, EIS 的 Nyquist 图表现为与电荷传递过程相关的一段圆弧, 其高频区域不存在 HFA. 电极电位降低至 2.5 V 的过程中, 这一圆弧曲率半径减小, 显示出电荷传递电阻对电极电位的依赖关系. 与 3.0 V 时相比, Nyquist 图的高频区域几乎没有发生任何变化, 说明在含 5% VC 的 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中, 60 °C 时当电极电位高于 2.5 V 时, 石墨电极表面不存在 SEI 膜的成膜过程. 2.3 V 时 Nyquist 图的高频区域出现 HFA, 指示此时电解液组分开始在石墨电极表面发生还原、分解形成 SEI 膜, 同时 Nyquist 图的低频区

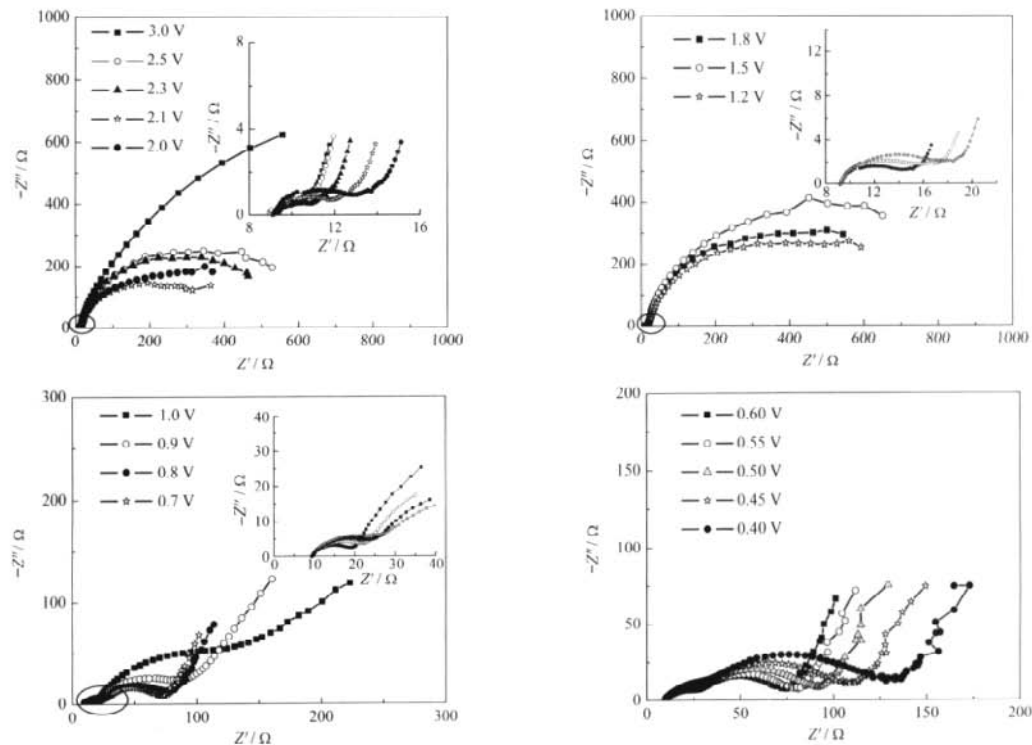


图 3 60 °C 时石墨电极在 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC+5%VC 电解液中首次阴极极化过程中 Nyquist 图随电极电位(3.0–0.4 V)的变化

Fig.3 Nyquist plots of graphite electrode during the first lithiation at various potentials (3.0–0.4 V) in 1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:DEC:DMC+5%VC electrolyte at 60 °C

域圆弧演变为一个近似完整的半圆. 随着电极电位逐步降低至 1.2 V 的过程中, 2.1–1.5 V 之间低频区域圆弧曲率半径不断增大, 同样表明此时在石墨电极表面形成的 SEI 膜已经对电解液组分的还原分解产生一定的抑制作用; 2.1–1.2 V 之间 HFA 不断增大, 表明在添加 5%VC 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中, 当电极电位高于 1.2 V 时, SEI 膜阻抗同样不断增大. 但与 60 °C 下在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中相比, SEI 膜阻抗相对较小且不存在急剧增大的过程. 随着电极电位的进一步降低, 1.0–0.6 V 之间, HFA 缓慢增长; 0.6 V 以下, HFA 几乎保持不变, 表明在石墨电极上已经形成相对稳定的 SEI 膜. 结合 CV 研究结果可以得出, 60 °C 时在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中添加 5% 的 VC, 能够抑制石墨电极首次阴极极化过程中电解液组分在石墨电极表面的过度分解, 改善石墨电极/电解液界面的稳定性, 进而改善了石墨电极的电化学循环扫描的可逆性.

3 结 论

运用 EIS 并结合 CV 研究了石墨电极 25 和 60 °C 时在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中、以及 60 °C 时在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆-EC:DEC:DMC+5%VC 电解液中的首次阴极极化过程. 结果表明, 石墨电极 25 °C 时在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中, 其表面 SEI 膜主要在 1.0–0.6 V 之间形成, 当电极电位低于 0.6 V 时 SEI 膜呈现较好的稳定性, 随电极极化电位的改变几乎没有任何变化, 使锂离子在石墨电极中的嵌脱过程表现出很好的可逆性. 60 °C 时石墨电极在上述电解液中, 由于电解液组分反应活性的提高, 其反应产物不能在石墨电极表面形成稳定的 SEI 膜, 导致电解液组分过度分解, 从而无法保证锂离子在石墨电极中实现可逆嵌脱. 这是导致石墨电极在电化学扫描循环过程中可逆容量不断衰减的主要原因. 研究发现, 在上述电解液中添加 5% 的 VC 能够抑制 60 °C 下石墨电极首次阴极极化过程中电解液组分在石墨电极表面的过度分解, 改善石墨

电极/电解液界面的稳定性, 进而改善了石墨电极的电化学循环扫描的可逆性.

References

- 1 Johnson, B. A.; White, R. E. *J. Power Sources*, **1998**, *70*: 48
- 2 Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature*, **2001**, *414*: 359
- 3 Peled, E. *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, *126*: 2047
- 4 Xu, K. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*: 4303
- 5 Aurbach, D. *J. Power Sources*, **2000**, *89*: 206
- 6 Gnanaraj, J. S.; Thompson, R. W.; Iaconatti, S. N.; DiCarlo, J. F.; Abraham, K. M. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2005**, *8*: A128
- 7 Eshkenazi, V.; Peled, E.; Burstein, L.; Golodnitsky, D. *Solid State Ionics*, **2004**, *170*: 83
- 8 Chen, W.; Ou, Z.; Tang, H.; Wang, H.; Yang, Y. *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*: 4414
- 9 Kang, S. H.; Abraham, D. P.; Xiao, A.; Lucht, B. L. *J. Power Sources*, **2008**, *175*: 526
- 10 Vetter, J.; Novák, P.; Wagner, M. R.; Veit, C.; Möller, K. C.; Besenhard, J. O.; Winter, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Vogler, C. *J. Power Sources*, **2005**, *147*: 269
- 11 Ratnakumar, B. V.; Smart, M. C.; Surampudi, S. *J. Power Sources*, **2001**, *97–98*: 137
- 12 Aurbach, D.; Koltypin, M.; Teller, H. *Langmuir*, **2002**, *18*: 9000
- 13 Scoot, M. G.; Whitehead, A. H.; Owen, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*: 1506
- 14 Zane, D.; Antonimi, A.; Pasquaci, M. *J. Power Sources*, **2001**, *97–98*: 146
- 15 Peled, E.; Golodnitskya, D.; Yufita, A. U. V. *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*: 391
- 16 Macdonald, D. D.; Rifaie, M. A.; Engelhardt, G. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*: B343
- 17 Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*: 4630
- 18 Zhang, S.; Shi, P. *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*: 1475
- 19 Zhuang, Q. C.; Chen, Z. F.; Dong, Q. F.; Jiang, Y. X.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2005**, *26*: 2073 [庄全超, 陈作锋, 董全峰, 姜艳霞, 周志有, 孙世刚. 高等学校化学学报, **2005**, *26*: 2073]
- 20 Naji, A.; Ghanbaja, J.; Humbert, B.; Willmann, P.; Billaudl, D. *J. Power Sources*, **1996**, *63*: 33
- 21 Chusid, O.; Ein-Eli, Y.; Aurbach, D.; Babai, M.; Carmeli, Y. *J. Power Sources*, **1993**, *43–44*: 47