

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: B200325026

UDC _____

厦 门 大 学

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。

厦门大学博硕

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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

厦门大学博硕士

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 LiCoO₂ 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 electronic and ionic transport properties of LiCoO₂ cathode	90
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 cathode/electrolyte interface	118
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

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩