

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 19120051301794

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂离子电池有机电解液添加剂的性能  
及分解机理研究

Study on the Property and Mechanism of Organic  
Electrolyte Additive for Lithium Ion Batteries

许 杰

指导教师姓名: 王周成 教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2008 年 6 月

论文答辩时间: 2008 年 12 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2008 年 12 月

**Study on the Property and Mechanism of Organic  
Electrolyte Additive for Lithium Ion Batteries**



A Thesis Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of  
the Requirements for the Degree of

**Master of Science**

**By**

**Xu Jie**

**Directed by**

**Professor Wang Zhou-Cheng**

**At**

Department of Chemistry/Chemical Engineering

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

June, 2008

## 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而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

# 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

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	III
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 锂离子二次电池概述 .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 锂离子二次电池发展简史.....	1
1.1.2 锂离子二次电池基本工作原理.....	2
<b>1.2 锂离子二次电池主要材料研究现状 .....</b>	<b>3</b>
1.2.1 锂离子二次电池正极材料.....	4
1.2.2 锂离子二次电池负极材料.....	5
1.2.3 锂离子二次电池电解液.....	6
<b>1.3 锂离子二次电池有机电解液添加剂研究现状 .....</b>	<b>7</b>
1.3.1 SEI 膜优化剂.....	8
1.3.2 过充电保护添加剂.....	10
1.3.3 阻燃添加剂.....	13
1.3.4 提高电解液电导率的添加剂.....	14
1.3.5 控制电解液中 H <sub>2</sub> O 和 HF 含量的添加剂 .....	15
<b>1.4 本论文的主要内容及研究意义 .....</b>	<b>16</b>
参考文献 .....	17
<b>第二章 实验仪器和方法原理 .....</b>	<b>23</b>

<b>2.1 电池的组装</b> .....	<b>23</b>
2.1.1 电极的制备 .....	23
2.1.2 电解液的配置 .....	24
2.1.3 电池的组装 .....	24
<b>2.2 主要实验测试方法</b> .....	<b>25</b>
2.2.1 电池的充放电实验 .....	25
2.2.2 循环伏安法(CV) .....	25
2.2.3 电化学阻抗谱技术(EIS) .....	26
2.2.4 扫描电子显微技术(SEM) .....	27
2.2.5 傅立叶变换红外光谱(FTIR) .....	27
2.2.6 X 射线光电子能谱(XPS) .....	28
<b>参考文献</b> .....	<b>30</b>
<b>第三章 理论计算</b> .....	<b>31</b>
3.1 前线轨道理论简介 .....	31
3.2 添加剂的计算 .....	32
3.3 本章小结 .....	34
<b>第四章 添加剂 FEC 对电池性能的影响</b> .....	<b>35</b>
4.1 添加剂 FEC 对 MCMB 材料性能的影响 .....	37
4.1.1 添加剂最佳浓度的确定 .....	37
4.1.2 不同倍率下添加剂对 MCMB 材料循环性能的影响 .....	39
4.2 添加剂 FEC 对 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 材料性能的影响 .....	41

4.3 电化学研究 .....	42
4.3.1 循环伏安法.....	42
4.3.2 电化学阻抗谱技术.....	46
4.4 本章小结 .....	49
参考文献 .....	51
<b>第五章 电极表面形貌观察及 SEI 膜组分分析 .....</b>	<b>53</b>
5.1 电极表面形貌观察 .....	53
5.1.1 MCMB 电极表面形貌观察 .....	53
5.1.2 LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 电极表面形貌观察 .....	57
5.2 SEI 膜组分分析 .....	57
5.2.1 EDS 分析 .....	57
5.2.2 FTIR 分析 .....	59
5.2.3 XPS 分析 .....	60
5.3 FEC 分解机理讨论 .....	64
5.4 本章小结 .....	66
参考文献 .....	67
<b>第六章 结论 .....</b>	<b>68</b>
作者攻读硕士学位期间发表与交流的论文 .....	69
致谢.....	70

---

## Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Brief Introduction of Secondary Lithium Ion Batteries</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Development History of Secondary Lithium Ion Batteries .....	1
1.1.2 Work Principle of Secondary Lithium Ion Batteries.....	2
<b>1.2 Review of the Chief Materials of Secondary Lithium Ion Batteries</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 Cathode materials of Secondary Lithium Ion Batteries.....	4
1.2.2 Anode materials of Secondary Lithium Ion Batteries.....	5
1.2.3 Electrolytes of Secondary Lithium Ion Batteries.....	6
<b>1.3 Review of Electrolyte Additive for Secondary Lithium Ion Batteries</b> .....	<b>7</b>
1.3.1 SEI Forming Improver.....	8
1.3.2 Overcharge Protection Additive.....	10
1.3.3 Fire-retardant Additive.....	13
1.3.4 Lithium Ion Conductivity Improver.....	14
1.3.5 Additive Controlling the Content of Acid and Water .....	15
<b>1.4 Objectives and Contents of the Thesis</b> .....	<b>16</b>
<b>References</b> .....	<b>17</b>
<b>Chapter 2 Experimental Instruments and Methods</b> .....	<b>23</b>



<b>2.1 Fix of Cell.....</b>	<b>23</b>
2.1.1 Preparation of Electrode .....	23
2.1.2 Preparation of Electrolyte .....	24
2.1.3 Cell Assembling .....	24
<b>2.2 Instruments and Principle.....</b>	<b>25</b>
2.2.1 Charge/Discharge Tests.....	25
2.2.2 Cyclic Voltammetry (CV) .....	25
2.2.3 Electrochemical Impedance Spectra (EIS) .....	26
2.2.4 Scanning Electron Microscopy(SEM) .....	27
2.2.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) .....	27
2.2.6 X-Ray Photo-Electron Spectroscopy (XPS) .....	28
<b>References .....</b>	<b>30</b>
<b>Chapter 3 Theoretical Calculation .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 Brief Introduction of Frontier Molecular Orbital Theory .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2 Energy Calculation for The Electrolyte Additive.....</b>	<b>32</b>
<b>3.3 Summary.....</b>	<b>34</b>
<b>Chapter 4 Function of FEC to the Performance of Battery .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1 Function of FEC to the Performance of MCMB material .....</b>	<b>37</b>
4.1.1 Determination of Optimal Concentration of FEC.....	37
4.1.2 Effect of FEC to the Performance of MCMB Material at Different Charge/Discharge Rates .....	39
<b>4.2 Function of FEC to the Performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Material.....</b>	<b>41</b>

<b>4.3 Electrochemical Study .....</b>	<b>42</b>
4.3.1 CV Study .....	42
4.3.2 EIS Study .....	46
<b>4.4 Summary.....</b>	<b>49</b>
<b>References.....</b>	<b>51</b>
<b>Chapter 5 Surface Morphology Observation of Electrodes and Component Analysis of SEI Film .....</b>	<b>53</b>
<b>5.1 Surface Morphology Observation of the Electrodes.....</b>	<b>53</b>
5.1.1 SEM Observation of the Surface of MCMB Electrodes.....	53
5.1.2 SEM Observation of the Surface of LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Electrodes .....	57
<b>5.2 Component Analysis of SEI Film .....</b>	<b>57</b>
5.2.1 EDS Analysis .....	57
5.2.2 FTIR Analysis .....	59
5.2.3 XPS Analysis .....	60
<b>5.3 Discussion of Reaction Mechanism for FEC .....</b>	<b>64</b>
<b>5.4 Summary.....</b>	<b>66</b>
<b>References.....</b>	<b>67</b>
<b>Chapter 6 Conclusions.....</b>	<b>68</b>
<b>Publications List During Master Study .....</b>	<b>69</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>70</b>

## 摘要

近年来,锂离子电池用有机电解液添加剂受到了人们极大关注,它具有用量少、几乎不增加电池成本但却能显著提高电池多方面性能的优良特点。例如,抑制电解液的分解和改善电池的循环性能、高/低温性能、安全性能等。

添加剂从作用功能上可分为 SEI 膜优化剂、过充电保护添加剂、阻燃添加剂、提高电解液电导率的添加剂和控制电解液中水和酸含量的添加剂等。

本文综述了锂离子电池及所用主要材料的研究进展,并以 EC 基电解液为基础电解液,在其中添加了一种 SEI 膜优化剂氟代碳酸乙烯酯(FEC),比较了添加剂添加前后对电池性能的影响并对 FEC 的作用机理进行了研究讨论。本文首先利用量子化学原理通过 Gaussian 03 软件计算比较了所用基础电解液溶剂和添加剂的前线轨道能量;然后通过电池的充放电测试、电化学分析技术测试了添加剂对电池的比容量、循环性能、倍率性能和阻抗等的影响;最后,通过扫描电子显微技术(SEM)表征了添加 FEC 前后石墨化中间相碳微球(MCMB)表面的 SEI 膜形貌,并采用 X-射线能量散射分析仪(EDS)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)等表面分析技术对在负极表面形成的 SEI 膜的成分进行了分析,并根据实验结果对 FEC 的分解机理进行了讨论。主要研究结果如下:

(1) 通过理论计算,比较得到添加剂 FEC 的最低未占分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)能量比所用基础电解液溶剂 EC、DMC、EMC 的都低,从理论上表明 FEC 可在较溶剂更高的电位发生还原分解;

(2) 通过 MCMB/Li 电池的充放电测试,表明了添加剂 FEC 的添加改善了负极/电解液界面的性能,并且提高了电池的负极材料 MCMB 的比容量、循环性能、倍率性能等,确定了 FEC 的最佳添加浓度为 2%(体积比)。通过  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  电池性能测试表明添加剂 FEC 对  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料的性能没有明显影响,表明添加剂 FEC 适于用作商业化锂二次电池的电解液添加剂。

(3) MCMB 电极表面形貌受添加剂的影响很大,未加 FEC 前,电极表面形成的是一层较厚的、粗糙的、不利于锂离子脱嵌的 SEI 膜;而添加 FEC 后,电极表面形成的是一层较为薄的、均一的、利于锂离子脱嵌的 SEI 膜。

(4) SEI 膜成分分析表明,添加 FEC 后电极表面形成的 SEI 膜以有机物为主,

碳酸锂的含量相对减少，且电解质盐的分解产物减少，CV、SEM 结果均证实了 FEC 对电解液的还原分解有一定的抑制作用。

(5) 由 SEI 膜成分分析，我们推断 FEC 的还原分解反应是一种开环反应，并由此提出了 FEC 的一种分解反应机理。

**关键词：** 锂离子电池；电极/电解液界面；SEI 膜优化剂

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

Since the additives have been used to organic electrolytes for lithium ion batteries, which are becoming more and more important for energy storage. The additives attract many concerns due to its obvious functions, for example, suppressing electrolyte decomposition, improving cyclability, high/low temperature performance and safety of lithium ion batteries, and so on.

According to their functions, different kind of additive have different effects, such as improving the performance of solid electrolyte interface film, improving the safety performance of the battery, enhancing the conductivity of the electrolyte, controlling the content of acid and water in the electrolyte, and so on.

Development of chief materies of lithium-ion batteries were reviewed in this thesis. Fluoroethylene carbonate (FEC) was used as a kind of SEI film improver additive for lithium-ion batteries, the effect of FEC to the cell and the reaction mechanism were discussed. Firstly, we calculated the frontier molecular orbital energy of the solvent and additive molecules according to quantum chemistry principle; then the effect to the performance of the cell was studied by charge/discharge tests and electrochemical methods; at last, EDS, FTIR, XPS were employed to analyze the chemical composition of the SEI film formed on the MCMB electrode. The main results were as follows:

(1) The frontier orbital theory is prevalently used for elucidating the electrochemical stability of the film-forming additives for lithium-ion batteries electrolyte, and the results we got show that LUMO energy of FEC molecule is lower than that of the used solvents, which clearly indicates that FEC can easily accept electrons, that is to say, FEC can be theoretically reduced at a higher potential than the solvents.

(2) The performance of MCMB/Li cell was improved obviously even when small amounts of the FEC (2vol.%) was present, and FEC had no bad effect on the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

cathode materials, all of these show that FEC is fit for used as additive to the electrolyte for commercial lithium ion batteries.

(3) The surface morphologies of the solid electrolyte interphase (SEI) film formed on MCMB electrodes cycled in 1M LiPF<sub>6</sub> / EC + DMC + EMC (1:1:1, v:v:v) with and without FEC were studied by SEM, the results showed that a thin, uniform and low-resistive SEI film was formed on the surface of MCMB electrode when 2% FEC was added to the electrolyte. These results confirmed the capability of the FEC to improve the cell performance.

(4) The chemical composition of the solid electrolyte interphase (SEI) film were studied by EDS, FTIR and XPS analysis, the SEI film with FEC added was mainly composed of some kind of organic compounds, the content of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was comparatively reduced, and the decomposition products of electrolyte decreased. The results of CV showed that FEC was reduced at a higher potential than the electrolyte, CV and EIS results confirmed that FEC could suppress the decomposition of electrolyte.

(5) The decomposition mechanism of FEC was proposed here according to the component analysis of SEI film.

**Keywords:** Lithium Ion Battery; Electrode/Electrolyte Interphase; SEI Film Improver

## 第一章 绪论

能源和环境是人类赖以生存和社会发展的重要物质基础，是国民经济、国家安全和实现可持续发展的重要基石。近年来，国民经济的发展对能源的依存不断提高，而化石能源的日益枯竭以及过度使用化石能源而造成的严重环境污染等问题，促使人们越来越广泛地开发和利用可再生能源，包括：风能、太阳能、生物质能、海洋能等<sup>[1]</sup>。由于这些能源发电具有不稳定性和不连续性，相关的电能储存技术即受到了人们高度的重视。加之电子信息时代的到来，人们对移动电源的需求快速增长，此时锂离子二次电池便应时代的需求而生，由于锂离子二次电池具有比能量高、电池电压高、工作温度范围宽、储存寿命长、无记忆效应、自放电率低等优点，使其在便携式电子设备、电动汽车、空间技术、国防工业等多方面具有广阔的应用前景，成为近几年备受关注的研究热点<sup>[2]</sup>。

### 1.1 锂离子二次电池概述

#### 1.1.1 锂离子二次电池发展简史

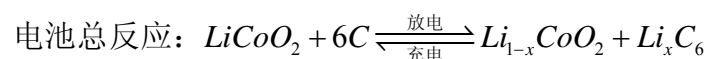
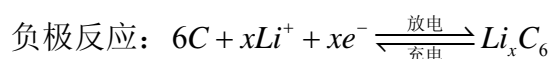
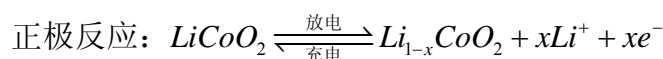
锂离子二次电池是由锂原电池发展而来，1958年美国加州大学的一名研究生提出了锂、钠等活泼金属做电池负极的设想，自此人们开始了对锂电池的研究。20世纪70年代初实现了锂原电池的商品化。锂原电池的正极材料是二氧化锰或亚硫酸氯等，负极是锂，电池组装完成后电池即有电压，不需充电。与一般的原电池相比，它具有明显的优点<sup>[2]</sup>：

- (1) 电压高 传统的干电池一般为 1.5 V，而锂原电池则可高达 3.9 V；
- (2) 比能量高 为传统锌负极电池的 2~5 倍；
- (3) 工作温度范围宽 锂原电池一般能在-40~70 °C下工作；
- (4) 比功率大 可以大电流放电；
- (5) 放电平稳 大多数锂原电池具有平衡的放电曲线；
- (6) 储存时间长 预期可达 10 年。

锂原电池的研究成果推动了人们对可充放电的锂离子二次电池的研究。在 20 世纪 80 年代末以前，人们的注意力主要集中在以金属锂及其合金为负极的锂二次电池体系。但是锂在充电的时候，由于金属锂电极表面的化学活性不均匀、表面电位分布不均匀，从而会引起锂的不均匀沉积。该不均匀沉积过程导致锂在一些部位沉积过快，产生树枝一样的结晶(枝晶)。当枝晶发展到一定程度时，一方面会发生折断，产生“死锂”而造成锂的不可逆；另一方面更为严重的是，枝晶能穿过隔膜，将正极与负极连接起来，导致电池发生短路，可使电池着火甚至发生爆炸，从而带来严重的安全问题<sup>[3]</sup>。1980 年，Armand 首次提出了用嵌锂化合物代替金属锂负极的“摇椅式电池”(Rocking Chair Battery, RCB)构想，为锂离子二次电池取得突破性发展做出了重大贡献<sup>[4]</sup>，直到人们发现可用具有石墨结构的碳材料取代金属锂负极，改善锂离子电池的安全性能，这才真正拉开了锂离子二次电池工业化革命的帷幕。1990 年，日本 Nagoura 等人研制成以石油焦为负极，以钴酸锂为正极的锂离子电池；同年，日本 Sony 和加拿大 Moli 两大电池公司宣称将推出以碳为负极的锂离子电池；1991 年，日本索尼能源技术公司与电池部联合开发了以聚糖醇热解碳(PFA)为负极的锂离子电池<sup>[5]</sup>。至此，锂离子二次电池产业进入快速蓬勃发展时期。

### 1.1.2 锂离子二次电池基本工作原理

锂离子二次电池分别采用两种不同的能够可逆进行锂离子嵌入和脱出的嵌锂化合物作为电池的正极和负极，可以说，锂离子二次电池实际上就是一种浓差电池体系。电池的电极反应和电池总反应(以石墨为负极、钴酸锂为正极为例)如下所示：





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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库