

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520061152020

UDC \_\_\_\_\_

厦门大学

硕士学位论文

乙烯基亚硫酸乙烯酯作为 PC 基电解液成膜添加剂在锂离子电池中的应用

Vinyl ethylene sulfite as a film-forming additive in propylene carbonate-based electrolyte for lithium ion batteries

姚万浩

指导教师姓名: 杨 勇 教授

专业名称: 应用化学

论文提交日期: 2009 年 5 月

论文答辩日期: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2009 年 5 月



## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈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其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日



## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日



## 目录

中文摘要 .....	I
Abstract.....	III
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 锂离子电池概述 .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 锂离子电池的发展历史.....	1
1.1.2 锂离子电池的工作原理.....	2
<b>1.2 锂离子电池的基本组成 .....</b>	<b>3</b>
1.2.1 锂离子电池正极材料.....	3
1.2.2 锂离子电池负极材料.....	4
1.2.3 隔膜.....	5
1.2.4 锂离子电池电解质.....	5
<b>1.3 锂离子电池有机电解液与碳负极材料的相容性 .....</b>	<b>9</b>
1.3.1 碳负极表面 SEI 膜的形成机理.....	9
1.3.2 溶剂对电解液与碳负极界面相容性的影响.....	10
1.3.3 锂盐对电解液与碳负极界面相容性的影响.....	11
1.3.4 碳负极的结构对电解液与碳负极界面相容性的影响.....	11
<b>1.4 锂离子电池有机电解液添加剂的研究进展 .....</b>	<b>12</b>
1.4.1 SEI 成膜添加剂.....	12
1.4.2 安全性添加剂.....	15
1.4.3 导电性添加剂.....	17
1.4.4 其它类型添加剂.....	18
<b>1.5 本论文的主要研究内容和研究设想 .....</b>	<b>18</b>
参考文献.....	20
<b>第二章 理论计算和实验方法 .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 理论计算 .....</b>	<b>25</b>
2.1.1 添加剂的选择及相关考虑.....	25
2.1.2 添加剂的前线分子轨道能量计算.....	26

<b>2.2 主要化学试剂</b> .....	<b>27</b>
<b>2.3 电池的组装</b> .....	<b>27</b>
2.3.1 电解液的配制.....	27
2.3.2 电解液离子电导率的测量.....	27
2.3.3 电极的制备.....	28
2.3.4 电池的组装.....	29
<b>2.4 电化学性能测试</b> .....	<b>29</b>
2.4.1 充放电测试.....	29
2.4.2 循环伏安法 (CV) .....	30
2.4.3 线性伏安扫描 (LSV) .....	30
<b>2.5 差分电化学质谱技术 (DEMS)</b> .....	<b>30</b>
<b>2.6 SEI 膜的成分表征</b> .....	<b>31</b>
2.6.1 测试样品的制备.....	31
2.6.2 SEM 观察和 EDS 分析.....	31
2.6.3 FTIR 和 Raman 光谱分析.....	31
2.6.4 XPS 分析.....	32
参考文献.....	34
<b>第三章 添加剂 VES 对电池电化学性能的影响</b> .....	<b>35</b>
<b>3.1 理论计算结果</b> .....	<b>35</b>
<b>3.2 添加剂 VES 对负极石墨材料性能的影响</b> .....	<b>36</b>
3.2.1 电解液的离子电导率.....	36
3.2.2 在不同体系中添加剂 VES 最佳含量的确定.....	37
3.2.3 VES 与其它添加剂电化学性能的比较.....	44
3.2.4 循环伏安实验结果.....	48
<b>3.3 添加剂 VES 对正极材料 <math>\text{LiFePO}_4</math> 电化学性能的影响</b> .....	<b>49</b>
<b>3.4 本章小结</b> .....	<b>51</b>
参考文献.....	52
<b>第四章 添加剂 VES 的作用机理探究</b> .....	<b>54</b>
<b>4.1 负极石墨材料表面形貌观察</b> .....	<b>54</b>



<b>4.2 差分电化学质谱 (DEMS) 研究添加剂 VES 还原机理 .....</b>	<b>56</b>
<b>4.3 SEI 膜成分分析 .....</b>	<b>60</b>
4.3.1 EDS 分析.....	60
4.3.2 FTIR 分析.....	61
4.3.3 Raman 分析.....	64
4.3.4 XPS 分析.....	65
<b>4.4 本章小结 .....</b>	<b>67</b>
参考文献.....	69
<b>第五章 论文的总结与展望 .....</b>	<b>70</b>
<b>攻读硕士学位期间发表的文章 .....</b>	<b>72</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>73</b>

厦门大学博硕



## Table of Content

<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 lithium ion batteries.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 History of lithium ion batteries .....	1
1.1.2 Working mechanism of lithium ion batteries .....	2
<b>1.2 Components of lithium ion batteries.....</b>	<b>3</b>
1.2.1 Cathode materials for lithium ion batteries.....	3
1.2.2 Anode materials for lithium ion batteries.....	4
1.2.3 Seperator .....	5
1.2.4 Electrolyte for lithium ion batteries .....	5
<b>1.3 The compatibility between electrolyte and anode for lithium ion battery.9</b>	
1.3.1 Forming mechanism of SEI layer on the surface of anode.....	9
1.3.2 Effects of solvents on the compatibility between electrolyte and anode .....	10
1.3.3 Effects of lithium salts on the compatibility between electrolyte and anode.....	11
1.3.4 Effects of the structure of anode on the compatibility between electrolyte and anode .....	11
<b>1.4 Investigation development of electrolyte addtive for lithium ion battery12</b>	
1.4.1 SEI layer addtive.....	12
1.4.2 Safety addtive.....	15
1.4.3 Electric addtive .....	17
1.4.4 Other addtive.....	18
<b>1.5 The significance and content of this dissertation .....</b>	<b>18</b>
References.....	20
<b>Chapter 2. Theoretical calculation and Experiment .....</b>	<b>25</b>

<b>2.1 Theoretical calculation .....</b>	<b>25</b>
2.1.1 Selection of additive and relative consideration .....	25
2.1.2 Frontier molecular orbital theory calculation of additive .....	26
<b>2.2 Reagents and materials.....</b>	<b>27</b>
<b>2.3 Assembly of coin cell .....</b>	<b>27</b>
2.3.1 Preparation of the electrolyte .....	27
2.3.2 Tests for the conductivity of electrolyte.....	27
2.3.3 Preparation of electrode .....	28
2.3.4 Assembly of coin cell.....	29
<b>2.4 Electrochemical characterization .....</b>	<b>29</b>
2.4.1 Charge/discharge tests.....	29
2.4.2 Cyclic voltammetry (CV) .....	30
2.4.3 Linear sweep voltammetry(LSV) .....	30
<b>2.5 Differential Electrochemical Mass Spectrometry(DEMS).....</b>	<b>30</b>
<b>2.6 Component analysis of SEIlayer.....</b>	<b>31</b>
2.6.1 Preparation of sample for tests.....	31
2.6.2 SEM observation and EDS analysis .....	31
2.6.3 FTIR and Raman analysis.....	31
2.6.4 XPS analysis .....	32
References.....	34
<b>Chapter 3. Effects of additive VES on electrochemical performance of battery .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1 The results of theoretical calculation.....</b>	<b>35</b>
<b>3.2 Effects of additive VES on electrochemical performance of anode.....</b>	<b>36</b>
3.2.1 Conductivity of electrolyte .....	36
3.2.2 Determination of optimal concentration of additive VES in different system .....	37
3.2.3 Compare the electrochemical performance of VES and other additives .....	44

3.2.4 The results of cyclic voltammetry.....	48
<b>3.3 Effects of additive VES on electrochemical performance of <math>\text{LiFePO}_4</math>..</b>	<b>49</b>
<b>3.4 Summary.....</b>	<b>51</b>
References.....	52
<b>Chapter 4. Working mechanism of additive VES.....</b>	<b>54</b>
4.1 Surface morphology observation of anode material.....	54
4.2 Study on the working mechanism of additive VES by Differential Electrochemical Mass Spectrometry(DEMS).....	56
4.3 Component analysis of SEI layer.....	60
4.3.1 EDS analysis .....	60
4.3.2 FTIR analysis .....	61
4.3.3 Raman analysis .....	64
4.3.4 XPS analysis .....	65
4.4 Summary.....	67
References.....	69
<b>Chapter 5. Conclusion .....</b>	<b>70</b>
<b>Publication and manuscripts to be published .....</b>	<b>72</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>73</b>



## 中文摘要

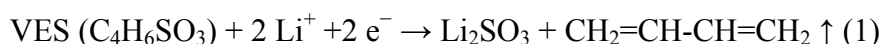
在当今能源危机的时代，锂离子电池由于具有更高的比功率、比能量等突出优势，已成为目前综合性能最好的电池体系之一。电解液是锂离子电池的重要组成部分，它在很大程度上影响着电池的 electrochemical 性能和安全性能。其中，碳酸丙烯酯 (PC) 是锂离子电池电解液中非常重要的溶剂，然而，当以 PC 为溶剂的电解液应用于含有石墨类电极材料的锂离子电池时，PC 和溶剂化的锂离子会共同嵌入到石墨层间，导致石墨结构破坏，影响电池的 electrochemical 性能。

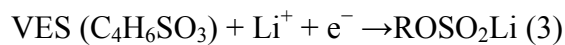
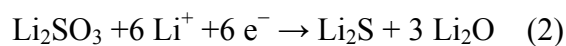
研究发现在 PC 基电极液中加入适当的添加剂能有效地解决上述问题。本论文选择了一种新的含有不饱和双键和亚硫酸酯双官能团的有机分子——乙烯基亚硫酸乙烯酯 (VES)，作为锂离子电池 PC 基电解液的添加剂。并通过量子化学计算和实验证明了在首次充电过程中，VES 够优先于 PC 在石墨表面还原，形成一层致密的固体电解质相界面 (SEI) 膜，阻止 PC 和溶剂化锂离子对石墨结构的破坏。此外，我们还通过一系列的表征方法提出了 VES 的作用机理。主要结论如下：

首先，量子化学计算结果表明，与 PC 相比，VES 具有更低的最低未占据轨道能量 ( $E_{LUMO}$ )，更容易得到电子，从理论上证明了添加剂 VES 比溶剂 PC 有更高的还原电位。

其次，电化学实验结果表明 VES 的还原电位为 1.5 V (*vs* Li/Li<sup>+</sup>)，高于 PC 的还原电位 (0.9 V 左右)，并随 VES 含量的增大而略有提高。经优化，当电解液中 VES 的含量为 20% 时，含有 CAG 或 CMS 材料的电池的 electrochemical 性能最好。此外，VES 的氧化电位是 4.91 V (*vs* Li/Li<sup>+</sup>)，因此具有较好的氧化稳定性。LiFePO<sub>4</sub> 在电解液 1 M LiClO<sub>4</sub>/PC+VES (80 : 20) 中表现出良好的循环性能。

最后，原位差分电化学质谱 (DEMS) 在 1.5 V 左右处检测到丁二烯，其对应于 VES 的还原电位，而 EDS、Raman、FTIR 和 XPS 的分析结果表明，CAG 电极表面 SEI 膜的主要成分是亚硫酸锂 (Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)、烷基亚硫酸锂 (ROSO<sub>2</sub>Li)、硫化锂 (Li<sub>2</sub>S) 和氧化锂 (Li<sub>2</sub>O) 等，还有一定量的 PC 的分解产物碳酸锂 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)。综合以上结果，我们提出 VES 的分解机理为：





综上所述，添加剂 VES 能优先于溶剂 PC 在石墨电极表面发生电化学还原反应，形成主要成分为  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{ROSO}_2\text{Li}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  的 SEI 膜，有效地阻止了 PC 和溶剂化锂离子对石墨结构的破坏。

**关键词：** 锂离子电池；成膜添加剂；SEI 膜；乙烯基亚硫酸乙烯酯（VES）



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.

廈門大學博碩