

电解液添加剂硫酸亚乙酯对锂离子电池性能的影响

姚宜稳 许杰 姚万浩 王周成* 杨勇

(厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

摘要 在 1 mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯 + 碳酸二甲酯 + 碳酸甲乙酯(体积比 1:1:1)电解液中,采用恒流充放电测试、循环伏安法(CV)、扫描电子显微镜(SEM)、能量散射光谱(EDS)、电化学阻抗谱(EIS)等测试技术,研究了添加剂硫酸亚乙酯(DTD)对锂离子电池性能及石墨化中间相碳微球(MCMB)电极/电解液界面性质的影响。结果表明,在电解液中引入体积分数 0.01% DTD 后,MCMB/Li 电池可逆放电容量从 300 mA·h/g 提高至 350 mA·h/g,电池总阻抗降低,循环稳定性提高。CV 测试发现,在首次还原过程中,DTD 在电极电位 1.4 V 左右(vs Li/Li^+)发生电化学还原,参与了 MCMB 电极表面固体电解质相界面膜(SEI膜)的形成过程。同时,DTD 对 LiMn_2O_4 电极性能无不良影响。

关键词 锂离子电池,硫酸亚乙酯,添加剂,固体电解质相界面

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)07-0823-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90627

除了在传统消费类电子产品中的广泛应用,锂离子电池正向动力电池领域迅猛发展。特别地,以节能环保为目标的电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)越来越多的采用动力型锂离子电池,兼具高性能和高安全性的车载锂离子电池的研究已经成为各国研制的焦点和热点。在锂离子电池首次充放电过程中,部分电解液组分发生不可逆分解,在电极表面形成一层钝化膜,即固体电解质相界面膜(SEI膜)。这层膜的性能直接影响锂离子电池性能的优劣^[1-2]。近年来,各类 SEI 膜优化剂相继得到报道。其中,含硫类添加剂引起人们广泛的关注。这类添加剂主要包括 SO_2 ^[3]、聚硫化合物(S_x^{2-})^[4]、 CS_2 ^[5]和亚硫酸酯类化合物^[6-7]等。早期研究的 SO_2 ,能够显著改善 SEI 膜的表面形貌,但由于采用气体添加剂容易导致电池内压增大,并未得到广泛应用。亚硫酸酯类添加剂具有与碳酸酯类似的结构,以亚硫酸乙烯酯(ES)为例,ES 与碳酸乙烯酯(EC)结构相似,Yu 等^[6]研究发现,在 1 mol/L LiPF_6 /EC + DMC + DEC(碳酸乙烯酯 + 碳酸二甲酯 + 碳酸二乙酯体积比 1:2:2)电解液中添加质量分数 0.3% ES 能显著提高 LiCoO_2 /石墨电池的性能。目前,硫酸酯类化合物作为锂离子电池添加剂的研究鲜有报道。本文研究了一种新型硫酸酯类添加剂硫酸亚乙酯(DTD)对锂离子电池性能的影响,采用商品化锂离子电池中常用的电解液 1 mol/L LiPF_6 /EC + DMC + EMC(体积比 1:1:1)。应用量子化学原理计算所用电解液溶剂和 DTD 的前线轨道能量,通过恒流充放电测试、循环伏安法(CV)、SEM、EDS、EIS 等测试技术研究了 DTD 对电极/电解液界面性质和锂离子电池性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

基础电解液为 1 mol/L LiPF_6 /EC + DMC + EMC(体积比 1:1:1)(电池级,东莞杉杉电池材料有限公司),DTD(纯度 > 98%,福建创鑫科技开发有限公司),不做处理直接使用。MCMB(上海杉杉科技有限公司)。LiMn₂O₄(日本能源公司)。CT2001A 型充放电系统(武汉兰电公司);CHI 660C 型电化学工作站(上海辰华仪器公司);LEO-1530 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,德国 LEO 公司)与附带的能量散射光谱仪(EDS,英国 Oxford 公司)。

1.2 电极制备

MCMB 电极制备方法如下:将 MCMB、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按照 85:5:10 的质量比混合,添加一定量的 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)粘结剂,球磨将溶液混合成均匀的浆状物,均匀涂覆在铜箔衬底上,在 120 °C 下真空干燥 2 h,然后在 16 MPa 的压力下压实。正极材料由 LiMn_2O_4 、乙炔黑和 PVDF 按照 85:10:5 的质量比混合组成。正极的制备方法与负极相似,不同之处是集流体由铜箔换成铝箔。

1.3 理论计算及电池测试

采用 Gaussian 03 软件中的 B3LYP 方法,选用 6-31G(d) 基组^[7-8],对几种常用碳酸酯溶剂(EC、DMC、EMC)和添加剂 DTD 的分子结构进行优化,并对优化后的分子进行前线分子轨道能量计算。

采用三电极体系进行循环伏安测试,以 MCMB 或 LiMn_2O_4 电极为工作电极,金属锂片为对电极和参比电极。三电极管的组装过程在 Ar 气气氛手套箱(水质量分数 < 0.05%,氧质量分数 < 0.01%)内完成。测试在电化学工作站上进行,电位范围 0 ~ 开路电压,扫描速率 0.5 mV/s。经过 CV 测试后,三电极管在手套箱内拆封,取出的电极片用碳酸二甲酯清洗干净,除去表面的电解液残留物,在手套箱内自然干燥后,进行电极表面 SEI 膜形貌观察及元素组成分析。

恒流充放电实验电池为扣式半电池,金属锂片作为对电极,电池隔膜采用 Celgard2400。电池的组装过程在 Ar 气气氛手套箱内完成。电池静置 15 h 后在充放电系统上测试。

电化学阻抗谱测试选择 MCMB/Li 扣式半电池,在不同首次放电电压(2.5、1.5、0.6、0.05 V)处测量电池的阻抗,以基础电解液作对比,考察添加剂对电池阻抗的影响。振幅 5 mV,频率范围 0.01 Hz ~ 100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 DTD 对 MCMB 电极的影响

2.1.1 理论计算 对于锂离子电池电解液溶剂,电化学稳定性是非常重要的。目前,许多研究者采用前线轨道理论计算溶剂的电化学稳定性^[9-10]。前线轨道理论认为,决定分子中电子得失和转移能力以及分子间反应的空间取向等许多性质的分子轨道主要是最为活泼的、最先作用的前线分子轨道(frontier molecular orbital, FMO),即最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)。分子的 HOMO 能量越高,其氧化性越好;而 LUMO 能量越低,其还原性越好。

表 1 是对常用溶剂和添加剂分子优化后的前线分子轨道能量计算结果。从表中可以看出,DTD 的 LUMO 能量(E_{LUMO})远低于溶剂。根据前线轨道理论,分子 LUMO 轨道对应于分子的还原电位,所以,添加剂 DTD 比溶剂具有更强的得电子能力,更易于在 MCMB 电极表面还原。

表 1 常用溶剂和 DTD 的前线轨道能量

Table 1 Frontier orbital energies for common solvents used and DTD

Reagent	Structure	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$
EC		-6.9033056	-0.2952288
DMC		-6.4625296	-0.401608
EMC		-6.3720896	-0.3255024
DTD		-7.1820784	-1.5021744

2.1.2 恒流充放电测试 图1为室温下 MCMB/Li 半电池以 0.2C 倍率充放电的放电容量循环曲线。

图中可见, 添加剂浓度对电池性能影响很大。未添加 DTD 时, 电池前几周放电不稳定。加入 DTD 后, 电池的循环稳定性增强, 电池放电容量平稳。同时, DTD 浓度不能太高, 添加体积分数 0.1% 的 DTD 时, 电池放电容量基本没有提高。而在电解液中引入体积分数 0.01% 的 DTD 则能显著提高电池的可逆放电容量(从 300 mA·h/g 提高至 350 mA·h/g), 改善 MCMB 电极的循环性能。基于上述结果, 选择添加体积分数 0.01% DTD 进行研究。

2.1.3 循环伏安测试 图2为 MCMB 电极在未添加和添加 DTD 电解液体系中的前两周循环伏安曲线。图中可见, 未添加 DTD 时, 在第一次负向电位扫描过程中, 电极电位在 0.6 V 左右时出现 1 个还原电流峰, 对应于电解液中溶剂组分的还原分解, 并形成 SEI 膜^[11-12]。在第二次负向扫描过程中, 在 0.6 V 左右观察不到还原电流峰, 表明在首次循环过程中, 石墨电极表面形成的 SEI 膜抑制了电解液的分解。

添加体积分数 0.01% DTD 后, MCMB 电极在电解液中明显表现出不同的循环伏安行为。在第一次负向电位扫描过程中, 电极电位在 1.4 V 左右时出现 1 个弱的还原电流峰, 应为添加剂 DTD 在 MCMB 电极上还原, 并形成 SEI 膜。随着电位的不断降低, 阴极还原电流逐渐增加, 在 0.6 V 左右出现溶剂的还原电流峰明显减弱。这表明 DTD 通过还原分解参与形成了 SEI 膜, 能部分抑制溶剂的分解。在第二次负向扫描过程中, 1.4 V 左右的阴极还原电流峰消失, 表明经第一次扫描后在 MCMB 电极表面的 SEI 膜已经完全形成。结论证实了前面的分子轨道理论计算的分析结果, 表明 DTD 优先于基础电解液溶剂发生还原分解, 参与了 MCMB 电极表面 SEI 膜的形成。

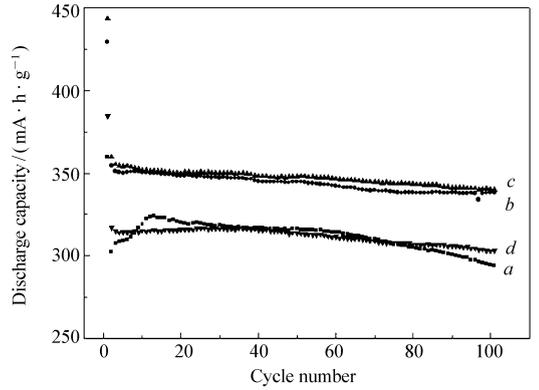


图1 室温下以 0.2C 倍率充放电的 MCMB/Li 电池的循环性能曲线

Fig. 1 Plot of capacity retention of MCMB/Li cell at 0.2C rate and room temperature φ (DTD)/% : a. 0; b. 0.001; c. 0.01; d. 0.1 The cell charge and discharge cut-off voltages were 3.0 V and 0.05 V, respectively

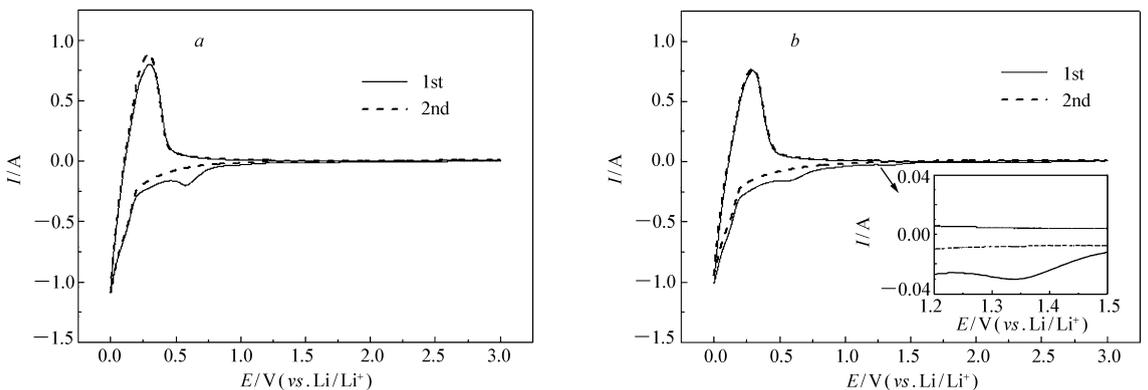


图2 MCMB 电极在不同电解液中的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of MCMB electrode in different electrolytes at 0.5 mV/s φ (DTD)/% : a. 0; b. 0.01

2.1.4 SEM 表征及 EDS 分析 图3为 MCMB 电极片 CV 测试 2 周循环后的 SEM 图。从图3可以看出, 2 个极片上的形貌明显不同。在不含添加剂的电解液中循环后的 MCMB 电极表面上形成的膜比较粗糙且不均匀; 而在添加了 DTD 的电解液中循环后, MCMB 电极片表面上形成的膜变的比较光滑和均匀。表明 DTD 的加入改善了 MCMB 电极表面 SEI 膜的形貌, 这主要归因于 DTD 优先于电解液溶剂的还原分解, 改变了 SEI 膜组成。

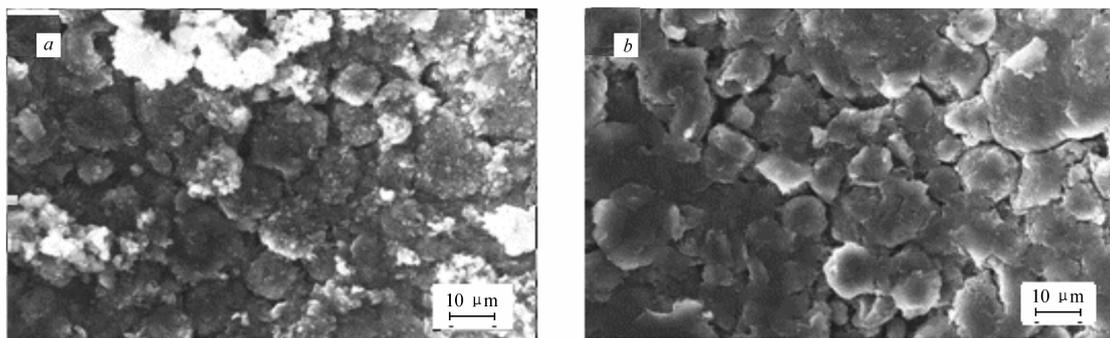


图 3 MCMB 电极表面 SEM 图

Fig. 3 SEM images of surface morphologies of MCMB electrodes

$\varphi(\text{DTD})/\%$: a. 0; b. 0.01

为证实 DTD 是否参与形成了 SEI 膜,采用 EDS 对电极表面的 SEI 膜进行成分分析,图 4 为 MCMB 电极片在不添加与添加 DTD 的电解液中 CV 测试 2 个循环后的 EDS 能谱图。比较两图可看到,2 个能谱图共有 C 元素、O 元素和 F 元素。加入 DTD 后,观察到 S 元素的峰,这说明添加剂 DTD 通过还原分解,参与形成了 MCMB 电极表面的 SEI 膜;同时, F 元素的峰强度变弱, P 元素的峰基本消失,说明电解质盐 LiPF_6 分解减少。SEI 膜组分的改变使得膜的性能改善,提高了 MCMB 电极的比容量和循环性能。

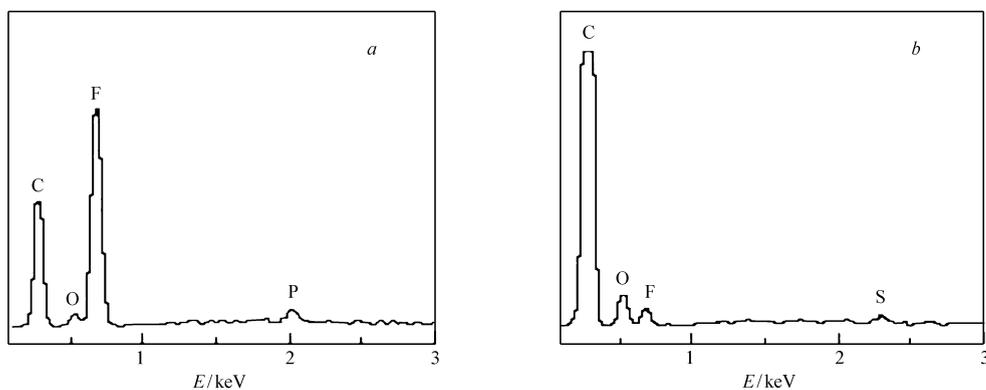


图 4 MCMB 电极表面的 EDS 分析

Fig. 4 EDS analysis of MCMB electrode surface

$\varphi(\text{DTD})/\%$: a. 0; b. 0.01

2.1.5 电化学阻抗谱 电池阻抗的大小在很大程度上影响它的电化学性能。通常,石墨电极的电化学阻抗谱存在两个半圆,高频区的半圆对应于 SEI 膜的阻抗,中频区的半圆源于电极/电解液界面电荷传递过程,而低频区的直线代表 Warburg 阻抗,即石墨电极中 Li^+ 扩散引起的阻抗^[13~15]。

图 5 为未添加和添加 DTD 的 MCMB/Li 半电池首次放电至不同电压(2.5、1.5、0.6、0.05 V)处的 Nyquist 图。由图 5A、5B 比较可知,含 DTD 的电解液中电池总电阻明显要比不含 DTD 的电解液中的小,表明 DTD 添加剂的加入有利于改善电极/电解液界面反应的动力学性质。结果显示,随着电压的降低,未加添加剂的膜阻抗是不断增加的,而添加了 DTD 的膜阻抗则是逐渐降低的,表明在 MCMB 电极表面形成了一层薄而稳定的 SEI 膜,从而减小了电极过程中 Li^+ 迁移过程的阻力,有利于可逆嵌脱锂过程的进行。

2.2 DTD 对 LiMn_2O_4 电极的影响

图 6 为 LiMn_2O_4 电极在未添加和添加体积分数 0.01% DTD 电解液体系中前 5 周循环伏安曲线。从图中可以看到,添加 DTD 前后氧化还原峰的位置没有发生显著的变化,只是引入 DTD 后电极极化程度减小,表明添加剂对正极的影响不大。这从充放电曲线上也可以看出,图 7 为室温下 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 半电池以 1C 倍率充放电的放电比容量循环曲线。由图 7 可以看到,DTD 的加入对 LiMn_2O_4 电极循环性能虽

然有一定的改善, 但不是很明显。

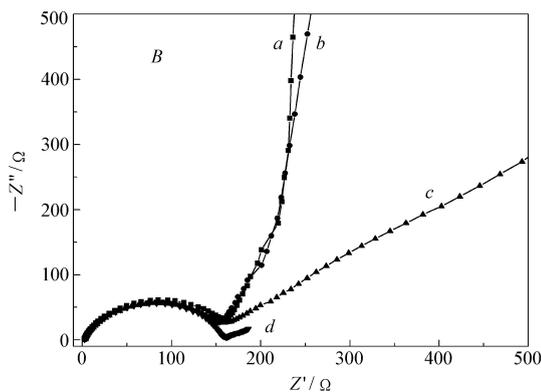
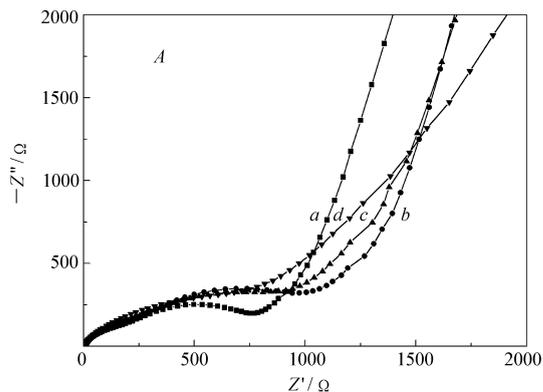


图 5 MCMB/Li 电池首次放电至不同电压处的 Nyquist 图

Fig. 5 Nyquist plots for MCMB/Li cell measured at different voltages
 $\varphi(\text{DTD})/\%$: A. 0; B. 0.01; $V/V(\text{vs Li/Li}^+)$: a. 2.5; b. 1.5; c. 0.6; d. 0.05

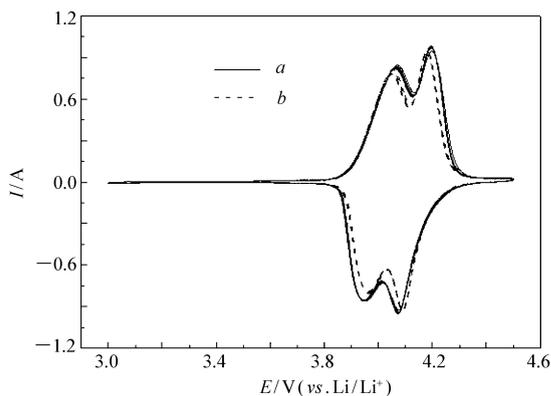


图 6 LiMn_2O_4 电极在不同电解液中
的循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammograms of LiMn_2O_4 electrode
in different electrolytes at 0.5 mV/s
 $\varphi(\text{DTD})/\%$: a. 0; b. 0.01

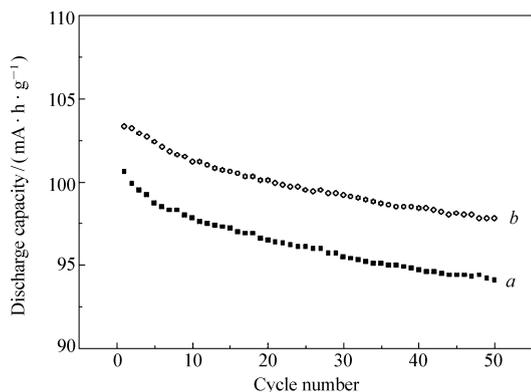


图 7 室温下以 1C 倍率充放电的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池
的循环性能曲线

Fig. 7 Plot of capacity retention of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$
cell at 1C rate and room temperature
 $\varphi(\text{DTD})/\%$: a. 0; b. 0.01
 The cell charge and discharge cut-off voltages
were 3.5 V and 4.5 V, respectively

图 8 为 LiMn_2O_4 电极 CV 测试 5 周循环后的 SEM 图。从图 8a 和图 8b 对比可以看出, 在添加了体积

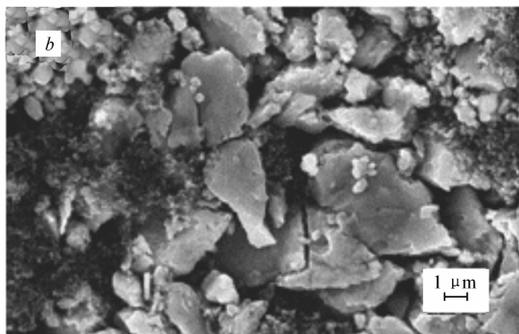
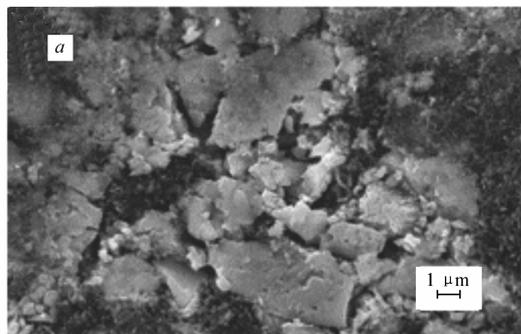


图 8 LiMn_2O_4 电极表面 SEM 图

Fig. 8 SEM images of surface morphologies of LiMn_2O_4 electrodes
 $\varphi(\text{DTD})/\%$: a. 0; b. 0.01

分数 0.01% DTD 的电解液中循环后, LiMn_2O_4 电极表面形貌没有明显的改变。表明 DTD 的加入对 LiMn_2O_4 电极表面 SEI 膜影响不大。综上所述, DTD 对 LiMn_2O_4 电极性能并无不良影响。

参 考 文 献

- 1 Buqa H, Wursig A, Vetter J, Spahr M E, Krumeich F, Novak P. *J Power Sources*[J], 2006, **153**:385
- 2 Lu M, Cheng H, Yang Y. *Electrochim Acta*[J], 2008, **53**:3539
- 3 Ein-Eli Y, Thomas S R, Koch V R. *J Electrochem Soc*[J], 1997, **144**:1159
- 4 Wagner M W, Liebenow C, Besenhard J O. *J Power Sources*[J], 1997, **68**:328
- 5 Ein-Eli Y. *J Electroanal Chem*[J], 2002, **531**:95
- 6 Yu B T, Qiu W H, Li F S, Cheng L. *J Power Sources*[J], 2006, **158**:1373
- 7 Xu M Q, Li W S, Zuo X X, Liu J S, Xu X. *J Power Sources*[J], 2007, **174**:705
- 8 Wang B, Qu Q T, Xia Q, Wu Y P, Li X, Gan C L, Ree T V. *Electrochim Acta*[J], 2008, **54**:816
- 9 Xie X H, Chen L B, Sun W, Xie J Y. *J Power Sources*[J], 2007, **174**:784
- 10 Chen R J, Wu F, Li L, Guan Y B, Qiu X P, Chen S, Li Y J, Wu S X. *J Power Sources*[J], 2007, **172**:395
- 11 Matsuoka O, Hiwara A, Omi T, Toriida M, Hayashi T, Tanaka C, Saito Y, Ishida T, Tan H, Ono S S, Yamamoto S. *J Power Sources*[J], 2002, **108**:128
- 12 Ota H, Sakata Y, Inoue A, Yamaguchi S. *J Electrochem Soc*[J], 2004, **151**:A1659
- 13 Ufheil J, Baertsch M C, Wursig A, Novak P. *Electrochim Acta*[J], 2005, **50**:1733
- 14 Zheng H H, Fu Y B, Zhang H C, Abe T, Ogumi Z. *Electrochem Solid State Lett*[J], 2006, **9**:A115
- 15 Nakahara H, Yoon S Y, Nutt S. *J Power Sources*[J], 2006, **160**:548

Effect of Ethylene Sulfate as Electrolyte Additive on Performance of Li-ion Batteries

YAO Yi-Wen, XU Jie, YAO Wan-Hao, WANG Zhou-Cheng*, YANG Yong
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Ethylene sulfate (DTD) was studied as an additive to 1 mol/L LiPF_6 /ethylene carbonate (EC) + dimethyl carbonate (DMC) + methyl ethyl carbonate (EMC) (1:1:1 by volume) electrolyte for lithium ion batteries. The effects of DTD on lithium ion battery performance and on the mesocarbon microbead (MCMB) electrode/electrolyte interphase were investigated by galvanostatic charge-discharge measurements, cyclic voltammetry (CV), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that DTD with a volume ratio of 0.01% can increase the reversible discharge capacity (from 300 mA·h/g to 350 mA·h/g) and cycleability of MCMB/Li cell. SEM observation and EIS analysis suggest that DTD facilitates the morphology of solid electrolyte interface (SEI) formed on the surface of the MCMB electrode and reduces the total resistance of the cell. CV measurements reveal that DTD can be electrochemically reduced at potentials around 1.4 V (vs Li/Li^+) during the first reduction engaged in the formation of SEI. At the same time, DTD has no adverse effect on the LiMn_2O_4 electrode.

Keywords lithium ion battery, ethylene sulfate, additive, solid electrolyte interface