

文章编号: 1000-324X(2006)05-1109-05

钾盐添加剂改善天然石墨负极的嵌脱锂性质

郑洪河¹, 王显军², 李 苞¹, 常照荣¹

(1. 河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453007; 2. 河南教育学院物理系, 郑州 450014)

摘 要: 于 1mol/L LiClO₄/EC+DEC 电解液中添加不同的钾盐可以显著降低天然石墨电极首次循环过程中的不可逆容量损失, 提高电极的可逆容量和倍率充放电性能. 交流阻抗和电极表面固体电解质相界面 (SEI) 膜组分的 FTIR 分析表明, 添加一定量的钾盐可以降低 SEI 膜的锂盐含量, 有助于形成 Li⁺ 迁移性良好的 SEI 膜.

关 键 词: 锂离子蓄电池; 天然石墨; 电解液; 添加剂

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A

1 引言

天然石墨用作锂离子电池负极材料具有嵌脱锂容量高、价格低、电位平台低而平稳等突出的优点, 但电解液在其表面不可逆分解反应强烈, 电极首次充电过程中的不可逆容量高. 修饰电极表面^[1,2]和优化电解液组成^[3,4]可以削弱电解液在电极表面强烈的分解反应, 因而, 寻找合适的电解液添加剂一直是近年来锂离子电池电解液的研发热点^[5]. Tossici^[6]于 1996 年发现了 K⁺ 嵌层的石墨层间化合物 KC₈ 具有优良的嵌脱锂性能和倍率充放电性能, 可是, 电解液中添加 K⁺ 对天然石墨电化学性能的改善作用一直未见报道.

本文选用了三种不同的钾盐 (K₂CO₃、KClO₄ 和 K₂SO₃) 用作 1mol/L LiClO₄/EC+DEC 电解液的添加剂, 使用循环伏安、恒电流充放电方法研究了天然石墨在其中的嵌脱锂性质, 使用交流阻抗和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术剖析了钾盐添加剂对电极表面 (SEI) 膜的影响.

2 实验

2.1 电解液的配制

K₂CO₃、KClO₄ 和 K₂SO₃(Aldrich) 分别在 100°C 条件下真空干燥 24h. 使用电池级 LiClO₄、碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 在充满高纯氩气的手套箱中配制 1mol/L LiClO₄/EC+DEC(1:1) 的电解液. 在该电解液中分别溶入适量的钾盐 K₂CO₃、KClO₄ 和 K₂SO₃ 得到含有不同钾盐添加剂的电解液.

2.2 电性能测试

收稿日期: 2005-09-29, 收到修改稿日期: 2006-01-18

基金项目: 河南省杰出青年科学基金 (04120001100)

作者简介: 郑洪河 (1968-), 男, 博士, 教授. E-mail: hhzheng@mail.com

天然石墨(平均颗粒为 $10\mu\text{m}$)和聚偏氟乙烯(PVDF)按重量比为 9:1 调浆,将其涂抹在铜箔表面制得石墨电极,电极经充分干燥后在手套箱中组装三电极模拟电池,光亮锂箔作参比电极和辅助电极.循环伏安测试的电位范围为 $3\sim 0\text{V}$ (vs Li/Li^+),扫描速率为 0.1mV/s ;恒电流充放电的电位范围为 $0\sim 2\text{V}$.电化学阻抗分析使用 Sorlatron 1255 电化学测试系统,测试频率范围 $100\text{kHz}\sim 10\text{mHz}$,实验前,电极于指定电位下恒压 2h 以上,以保证测试过程中电极处于准电位平衡状态.

2.3 FTIR 光谱测试

将完成首次电化学循环的模拟电池于手套箱中拆开,取出石墨负极,用 DEC 溶剂清洗电极表面的电解液,真空干燥除去 DEC,取一定量的光谱纯 KBr 粉末与一定量的石墨粉末混合均匀、碾细,压制成片,使用傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪对试样进行红外吸收测试.

3 结果和讨论

图 1 为天然石墨负极在 $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 电解液和添加不同钾盐(K_2CO_3 、 KClO_4 和 K_2SO_3)的该电解液中的伏安行为.可见,不含添加剂时, 0.75V 左右有一个强度大、电位范围宽的还原峰,该还原峰缘于电解液组分在电极表面强烈的还原反应,这是导致电极首次电化学过程中不可逆容量损失的主要原因.在电解液中加入不同的钾盐后, 0.75V 左右的还原峰明显减弱,说明这些钾盐有效地抑制了电解液组分的还原分解.同时,表征锂离子嵌入石墨层间的还原峰(0V 左右)以及锂离子脱出石墨层间的氧化峰(0.2V)的强度在不同程度上得到了增强.

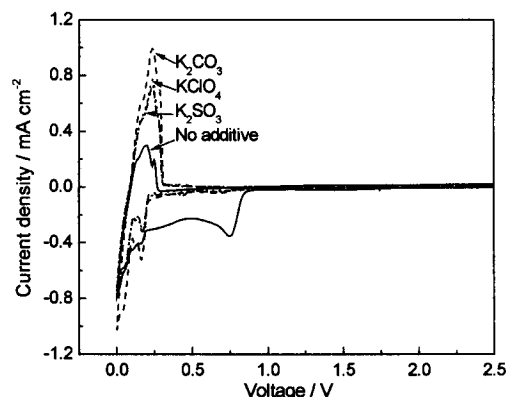


图 1 天然石墨在含添加不同钾盐的 $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 电解液中的伏安行为
Fig. 1 Cyclic voltammograms of the natural graphite in $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ electrolyte without and with different potassium salts

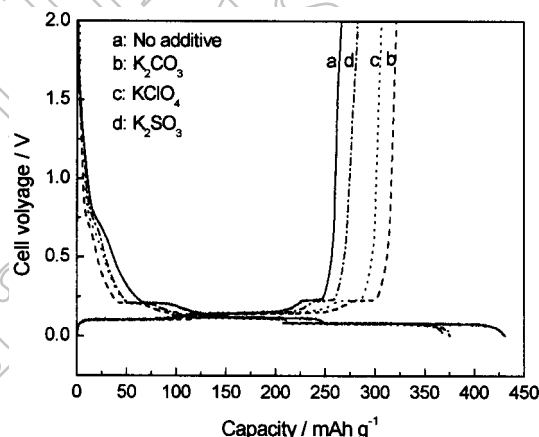


图 2 天然石墨在添加不同钾盐的 $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 电解液中的首次恒电充放电曲线
Fig. 2 The first charge-discharge curves of the graphite electrode in $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ electrolyte containing different potassium salts

图 2 为天然石墨电极在 $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 电解液和添加不同钾盐(K_2CO_3 、 KClO_4 和 K_2SO_3)的该电解液中的首次恒电流充放电曲线.无添加剂时,电解液组分在石墨负极表面还原分解反应致使电极在首次充电过程中的充电容量达 433.3mAh/g ,而放电容量

仅为 266.0mAh/g, 首次循环的库仑效率仅为 68.2%. 加入不同钾盐添加剂 (K_2CO_3 、 $KClO_4$ 和 K_2SO_3) 后, 天然石墨的首次充电容量均明显降低, 放电容量则分别增加到 321.2、306.4 和 283.9mAh/g, 电极首次循环的不可逆容量分别减小到 37.0、63.3 和 81.7mAh/g, 首次循环的库仑效率从 68.2% 分别提高到 88.7%、82.8% 和 77.6%. 可见, 这些钾盐添加剂可以有效抑制电解液在电极表面的分解反应, 提高石墨电极的可逆容量和库仑效率.

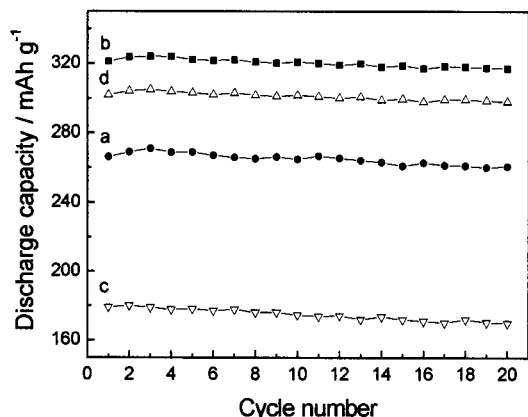


图 3 不同电流密度下天然石墨在添加 K_2CO_3 前后的 1mol/L $LiClO_4/EC+DEC$ 电解液中的放电容量

Fig. 3 Discharge capacity of the graphite anode at different current densities in 1mol/L $LiClO_4/EC+DEC$ electrolyte

(a) Without and (b) with K_2CO_3 at 15mA/g; (c) Without and (d) with K_2CO_3 at 150mA/g

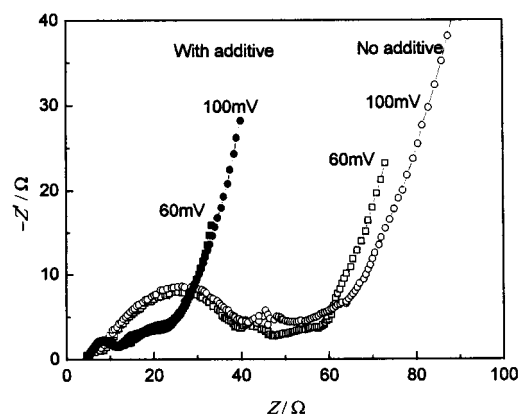


图 4 天然石墨负极在添加 K_2CO_3 前后的 1mol/L $LiClO_4/EC+DEC$ 电解液中 Nyquist 图

Fig. 4 Nyquist plots of the graphite electrode after having cycled in 1mol/L $LiClO_4/EC+DEC$ electrolyte with and without K_2CO_3

对比可见, 三种钾盐在 1mol/L $LiClO_4/EC+DEC$ 的电解液中对石墨电极嵌脱锂性能的改进效果按 $K_2CO_3 > KClO_4 > K_2SO_3$ 的顺序递减, 这说明阴离子的种类对石墨电极性能也有影响. 由于 $KClO_4$ 中的阴离子 ClO_4^- 等同于 $LiClO_4/EC+DEC$ 电解液中的阴离子, 因此, $KClO_4$ 对石墨电极性能的改善可以认为是纯粹钾离子的贡献. K_2CO_3 的作用优于 $KClO_4$, 说明 CO_3^{2-} 离子也有助于改善石墨电极的嵌脱锂性能. Chio 等^[7,8] 研究了 CO_3^{2-} 离子对石墨电极性能的影响, 发现在 1mol/L $LiPF_6/EC+DMC$ 电解液中加入适量的 CO_3^{2-} 离子后可阻止 $CH_3\cdot$ 自由基的生成, 减少生成的碳氢化合物总量, 在石墨电极表面可形成薄而致密的 SEI 膜, 从而降低了电极的首次不可逆容量损失. K_2SO_3 对石墨电极嵌脱锂性质的提高程度比 $KClO_4$ 差, 说明 SO_3^{2-} 阴离子对石墨电极的嵌脱锂性质有一定的负面影响.

倍率充放电性能可以衡量电极在高倍率充放电条件下的容量保持能力, 电极的倍率充放电性能与电解液电阻、电极 / 电解液界面电阻、电极颗粒间的接触电阻和锂离子在电极内部的扩散速率有关. 图 3 为天然石墨电极在 1mol/L $LiClO_4/EC+DEC$ 电解液中添加 K_2CO_3 前后不同电流密度条件下放电容量的变化情况. 可以看出, 当充放电电流密度从 15mA/g 提高到 150mA/g 时, 石墨电极在 1mol/L $LiClO_4/EC+DEC$ 电解液中的放电容量从 270mAh/g 左右下降至 180mAh/g 以下, 电极容量损失了 30% 以上. 电解液中添加少量 K_2CO_3 后, 相同条件下电极的容量从 320mAh/g 下降至 300mAh/g 左右, 容量损失不超过 10%. 这一结果表

明, 添加 K_2CO_3 还有助于提高石墨电极的倍率充放电性能.

为了揭示钾盐添加剂在 $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 电解液中改善天然石墨嵌脱锂性质的原因, 测试了石墨电极在添加 K_2CO_3 前后的 $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 电解液中经电化学循环后的阻抗行为. 图 4 为不同条件下获得的 Nyquist 图. 可以看出, 这些 Nyquist 曲线均由两个半圆和一条斜线组成, 其中高频半圆对应于电极 / 电解液的相界面的 SEI 膜电阻, 中频半圆为锂离子在电极 / 电解液界面的迁移电阻, 低频区的斜线则是锂离子在石墨晶格中扩散的 Warburg 阻抗^[9,10]. 可见, 添加剂的使用明显降低了石墨 / 电解液间的界面电阻, SEI 膜电阻仅为没有使用添加剂时的 $1/5$, 界面电阻的降低减小了电极过程中锂离子迁移过程的阻力, 有利于锂离子的快速嵌层与脱嵌, 削弱了电极在快速充放电条件下的极化现象, 这也解释了天然石墨电极在添加 K_2CO_3 的 $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 电解液中倍率充放电性能提高的原因.

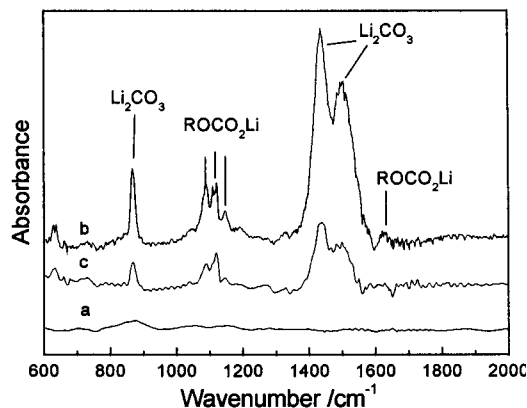


图 5 (a) 天然石墨原样, (b) 在 $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 电解液中, (c) 在添加 K_2CO_3 的该电解液中电化学循环后的 FTIR 图谱

Fig. 5 FTIR spectra of (a) the original graphite electrode, (b) after charge-discharge cycle in $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ electrolyte and (c) in the electrolyte containing K_2CO_3

图 5 为天然石墨原样及其在添加 K_2CO_3 前后的 $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 电解液中经首次电化学循环后的 FTIR 图谱. 与原样对比可见, 经电化学循环后, 石墨电极的红外特征峰明显增多, 这些特征峰均是电极表面沉积的锂盐电解质产生的红外吸收. 对比可见, 石墨电极在添加 K_2CO_3 前后电解液中循环后的各 FTIR 特征峰的峰位基本一致, 二者均在 1518 、 1454 和 876cm^{-1} 处出现吸收峰, 为 Li_2CO_3 的特征吸收峰^[11,12]; 在 1645 、 1350 以及 $1070\sim 1150\text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰为 EC 的还原产物 ROCO_2Li ^[12]. 这说明石墨电极表面在添加 K_2CO_3 前后的电解液中形成的 SEI 膜的化学组成基本相同, K_2CO_3 的加入没有改变 SEI 膜的化学组分.

从峰强上看, 这两个图谱中各吸收峰的强度显著不同, 无添加剂时, 石墨电极表面 SEI 膜组分的吸收峰强度大, 说明电极表面固体电解质锂盐含量高, 这是由于电解液组分在电极表面剧烈的还原反应造成的. 添加 K_2CO_3 后, FTIR 谱图中各特征峰的强度明显降低, 表明石墨负极表面形成的固体电解质锂盐含量低, 钝化层较薄, 虽然如此, 却能够有效阻止电解液组分的强烈还原分解和降低电极不可逆容量, 这一结果也与其界面良好的 Li^+ 迁移性相一致.

4 结论

在 $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ 的电解液中加入适量的钾盐可以改善天然石墨在其中的电化学性能, 降低电极的首次不可逆容量损失并改善电极的可逆容量和倍率充放电性能. 需要说明的是, 我们研究了钾盐在多种不同电解液体系中对石墨电极性能的影响, 发现这种影响对钾盐的浓度和电解液的化学组成十分敏感, 只有选择合适的钾盐浓度和在以 LiClO_4

为溶质的 EC 基电解液中才对石墨电极的性能有促进作用. 交流阻抗和 FTIR 分析表明, 电解液中溶入适量的钾盐后, 石墨电极表面可以形成薄且 Li^+ 迁移性优良的 SEI 膜.

参考文献

- [1] Wang Y X, Nakamura S, Tasaki K, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 4408–4419.
- [2] Nadeau G, Song X Y, Masse M, *et al.* *J. Power Sources*, 2002, **108**: 86–96.
- [3] Lee J T, Lin Y W, Jan Y S. *J. Power Sources*, 2004, **132**: 244–248.
- [4] Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, *et al.* *Electrochem. Acta*, 2002, **47**: 1423–1439.
- [5] Hu Y, Kong W, Li H, *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2004, **6**: 126–131.
- [6] Tossici R, Berrettoni M, Rosolen M, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: L64–66.
- [7] Choi Y K, Chung K, Kim W S, *et al.* *J. Power Sources*, 2002, **104**: 132–139.
- [8] Shina J S, Hana C H, Jung U, *et al.* *J. Power Sources*, 2002, **109**: 47–52.
- [9] Aurbach D, Levi M D. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**: 4630–4640.
- [10] Yuasa S I, Otsuji J, Tasaka A, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**: 172–176.
- [11] Chusid O, Ein Ely E, Aurbach D, *et al.* *J. Power Sources*, 1993, **43**: 47–64.
- [12] Morita M, Asai Y, Yoshimoto N, *et al.* *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, **94**: 3451–3457.

Potassium Salts as Electrolyte Additives for Enhancing Electrochemical Performances of Natural Graphite Anodes

ZHENG Hong-He¹, WANG Xian-Jun², LI Bao¹, CHANG Zhao-Rong¹

(1. College of Chemistry & Environmental Sciences, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;
2. Department of Physics, Henan Institute of Education, Zhengzhou 450014, China)

Abstract: Addition of different potassium salts into 1mol/L $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ electrolyte can reduce the initial irreversible capacity loss at the first cycle and improve the reversible capacity and the rate capability of a natural graphite anode. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and FTIR studies demonstrated the formation of a more conductive and thinner SEI layer on the graphite surface in the electrolyte containing a certain amount of potassium salt.

Key words lithium-ion battery; natural graphite; electrolyte; additive