

2006-05-28

## Effects of Eelectrolyte Salt to the SEI Layer of LiCoO<sub>2</sub> Material

Ming-sen ZHENG

---

### Recommended Citation

Ming-sen ZHENG. Effects of Eelectrolyte Salt to the SEI Layer of LiCoO<sub>2</sub> Material[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(2): 223-226.

DOI: 10.61558/2993-074X.1727

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss2/19>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 电解质对锂离子电池正极材料界面特性的影响

郑明森<sup>1,2</sup>, 董全峰<sup>\*1,2</sup>, 朱亚薇<sup>1</sup>, 詹亚丁<sup>1</sup>, 林祖赓<sup>1</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;  
2. 厦大宝龙电池研究所, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 研究  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$  和  $\text{LiBF}_4$  3 种电解质对  $\text{LiCoO}_2$  材料界面特性的影响. 结果表明: 化成后的  $\text{LiCoO}_2$  表面存在固态电解质膜 (SEI 膜); 在不同成分的电解液中,  $\text{LiCoO}_2$  表面 SEI 膜的形成电位、形貌特征以及材料的可逆容量、平均放电电压和电化学反应阻抗不同.

**关键词:** 锂离子电池; 电解质; SEI 膜

**中图分类号:** O 646.54; TM 911.1

**文献标识码:** A

锂离子电池电极表面固态电解质膜 (SEI 膜) 与电池的电化学性能紧密相关, 有关 SEI 膜的研究始终是锂离子电池领域的热点之一. 以往研究主要集中在阳极方面<sup>[1-8]</sup>, 这是由于阳极表面 SEI 膜的形成能有效地防止溶剂分子的共嵌入, 从而大大提高阳极材料的循环性能; 但同时, 该膜的形成也消耗了部分锂离子, 使得首次充放电不可逆容量增加, 降低了阳极材料的充放电效率. 阴极表面同样存在着 SEI 膜, 也同样影响着电池的性能, 但有关它的相关研究直到最近才逐渐引起人们的注意<sup>[9-10]</sup>. 阴极表面 SEI 膜的研究是对阳极 SEI 膜研究的继续. 深入认识阴极表面 SEI 膜的性质, 可以全面了解 SEI 膜在锂离子电池中的作用, 为进一步改善锂离子电池的性能提供理论指导.

本文应用 SEM 方法证实化成后  $\text{LiCoO}_2$  材料表面 SEI 膜的存在, 研究了  $\text{LiCoO}_2$  分别在  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$  和  $\text{LiBF}_4$  3 种电解质中其表面 SEI 膜的形成电位和形貌特征以及该膜的形成对电化学性能的影响.

## 1 实验

### 1.1 电池制备

按 80% (by mass)  $\text{LiCoO}_2$  (天津巴莫)、10% PVDF-HPF 黏合剂 (KENAR FLEX LBG, Elf-a-

chem) 和 10% 乙炔黑 (河南焦作) 制备电极浆料, 然后把浆料均匀地涂覆在粗糙化的铝片上制成极片. 铝片于涂覆前经丙酮和蒸馏水清洗, 并准确称其质量. 将涂覆好的极片放在 120 的真空烘箱中干燥 12 h, 称重后用粉末压力机以 10 MPa 加压成型, 将成型的极片放入手套箱 (水分含量  $< 1 \times 10^{-6}$ ,  $\text{O}_2$  含量  $< 100 \times 10^{-6}$ ). 以锂片作对电极, Celgard 2400 聚丙烯复合膜为隔膜, 由微量注射器加入适量的电解液 (张家港国泰华荣), 经封口机冲压封口密封制成实验用纽扣电池. 实验电池电解液分别为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 / (\text{EC} (\text{碳酸乙烯酯}) + \text{DMC} (\text{碳酸二甲酯}))$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiBF}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$ , 其中 EC 与 DMC 的体积比为 1:1.

### 1.2 电池测试和表征

电池的化成使用 Arbin 电池测试仪. 电流量程 5 mA, 电压量程 5 V, 控制精度 0.1%. 化成的步骤如下: (1) 以 0.2 C 倍率恒流充电至 4.3 V; (2) 在 4.3 V 下恒压充电至电流小于 0.02C 倍率电流; (3) 以 0.2 C 倍率恒流放电至电压 3.3 V; (4) 重复上述步骤 3 次.

SEM 测试使用 S-520 扫描电子显微镜 (日本日立). 交流阻抗实验使用 M6 型阻抗频谱分析仪 (ZAHNER Mechnik GmbH & Co KG 德国). 阻

抗测试前,实验电池在恒温箱(重庆维尔)中以指定的温度恒温 4 h,精度  $\pm 0.1$  .

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌

图 1 为化成前的  $\text{LiCoO}_2$  (A) 和  $\text{LiCoO}_2$  在 3 种不同电解液中化成后 (B~D) 的 SEM 照片. 如图可见,化成前的  $\text{LiCoO}_2$  材料,其表面较为平坦,并具有明显的层状结构特征,但形状则较不规则,颗粒棱角分明. 而化成后的  $\text{LiCoO}_2$ ,则表面平整度下降、颗粒棱角较为模糊、层与层之间界线不清晰,表面都覆盖一层表面层,这就是 SEI 膜.

再比较使用不同电解液化成的  $\text{LiCoO}_2$ ,其表面形貌也有明显差异. 以  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 / (\text{EC} + \text{DMC})$  化成的  $\text{LiCoO}_2$  (B),其颗粒结构与化成前的较为接近,棱角也较清晰,说明该材料形成的 SEI 膜厚度不大. 而以  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$

或  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiBF}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$  化成的  $\text{LiCoO}_2$  (C,D),则其表面形成的 SEI 膜较厚,但前者的 SEI 膜光滑而紧密,而后者的则粗糙而疏松. 可见电解液成分对  $\text{LiCoO}_2$  表面 SEI 膜形态有较大影响.

### 2.2 充放电曲线

图 2 为  $\text{LiCoO}_2$  电极在不同电解液中化成的首次和第 2 周的充放电曲线,表 1 列出其首次充放电数据. 说明如下:

1) 在 3 种不同电解液中化成的  $\text{LiCoO}_2$ ,其各自首次充电曲线和第 2 周充电曲线均存在些许差别. 由于首次充电过程除锂离子的脱嵌反应外,还存在其它电化学反应,故其充电容量高于第 2 周的充电容量. 但放电曲线则首次和第 2 周的基本重合,第 2 周的充电和放电容量也基本相同. 据此似可推断  $\text{LiCoO}_2$  表面能发生电化学反应并形成 SEI 膜,而该电化学反应主要发生在首次充电过程.

2) 比较不同的电解液,  $\text{LiCoO}_2$  的充放电曲线也

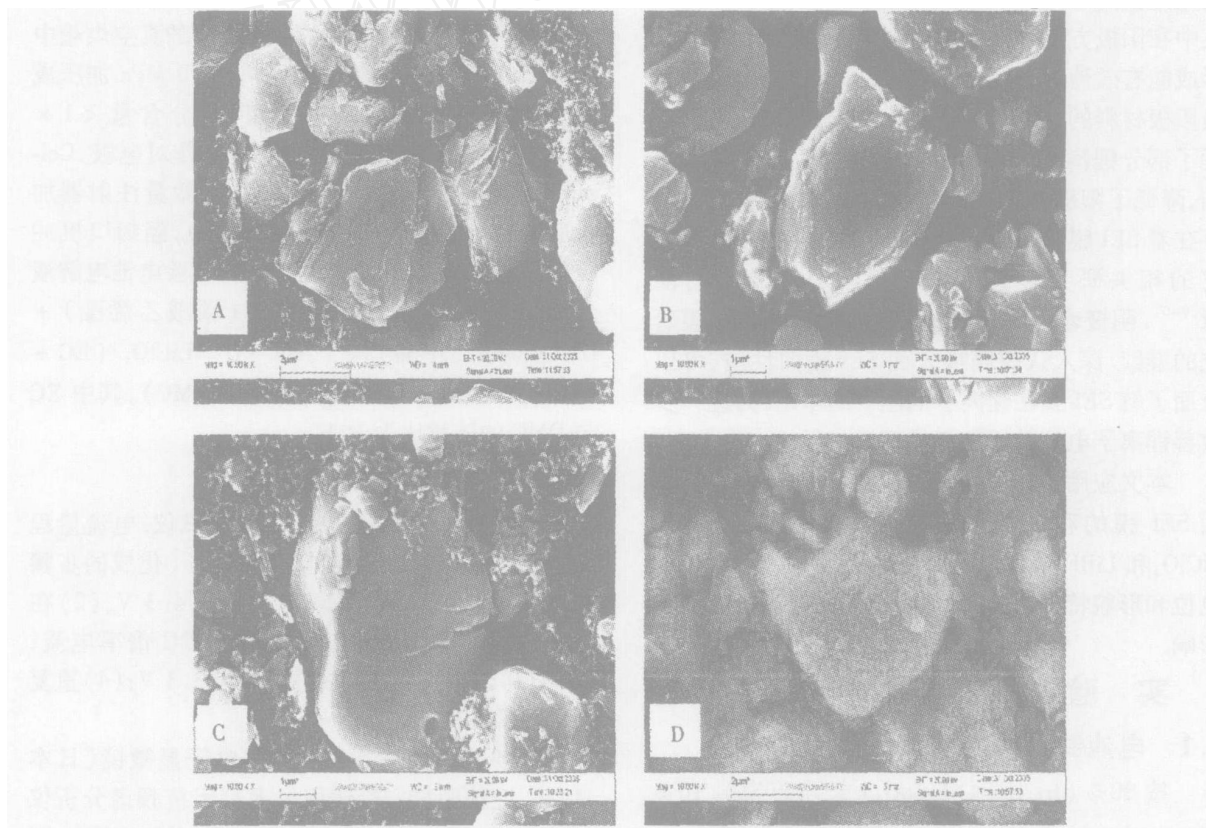


图 1 化成前 (A) 和化成后 (B、C、D)  $\text{LiCoO}_2$  极片 SEM 照片

Fig 1 SEM images of the  $\text{LiCoO}_2$  electrodes before charge/discharge (A) and after charge/discharge in electrolyte solution of  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 / (\text{EC} + \text{DMC})$  (B),  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$  (C) and  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiBF}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$  (D)

彼此存在一定差异。即如表 1 所见,在  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiBF}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$  电解液中,  $\text{LiCoO}_2$  电极的放电容量、首次充/放电效率和平均放电电压最高,依次为  $149.9\text{ mAh/g}$ 、 $94.6\%$  和  $3.965\text{ V}$ ;而在  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$  电解液中,则其充电容量最高而充/放电效率最低,各为  $169.9\text{ mAh/g}$  和

$85\%$ ;对  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiBF}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$  电解液,则其平均放电电压最低,为  $3.942\text{ V}$ 。充/放电容量和首次充/放电效率的不同反映了  $\text{LiCoO}_2$  表面 SE 膜形成与电解质成分有关,而平均放电电压的差别则说明该 SE 膜的确对材料的电化学性能有所影响。

3) 充电曲线 (图 1) 给出,在 3 种电解液中

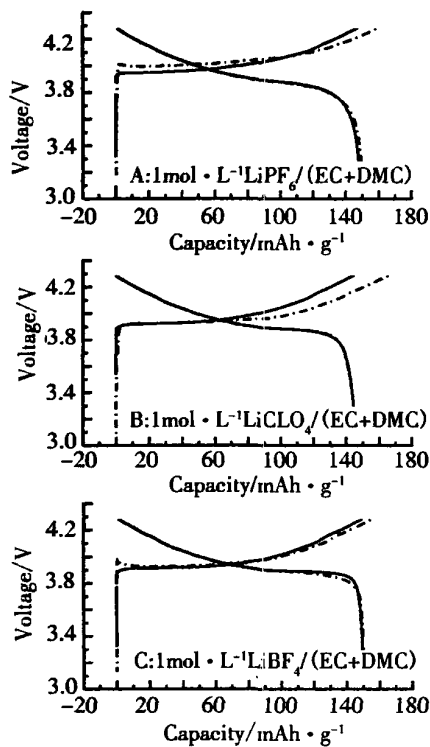


图 2  $\text{LiCoO}_2$  在不同电解液中的首次 (虚线) 和第 2 周 (直线) 的充放电曲线

Fig 2 1<sup>st</sup> (dash) and 2<sup>nd</sup> (line) charge/discharge curves of  $\text{LiCoO}_2$  electrodes in  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6 / (\text{EC} + \text{DMC})$  (A),  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$  (B) and  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiBF}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$  (C) electrolyte solution

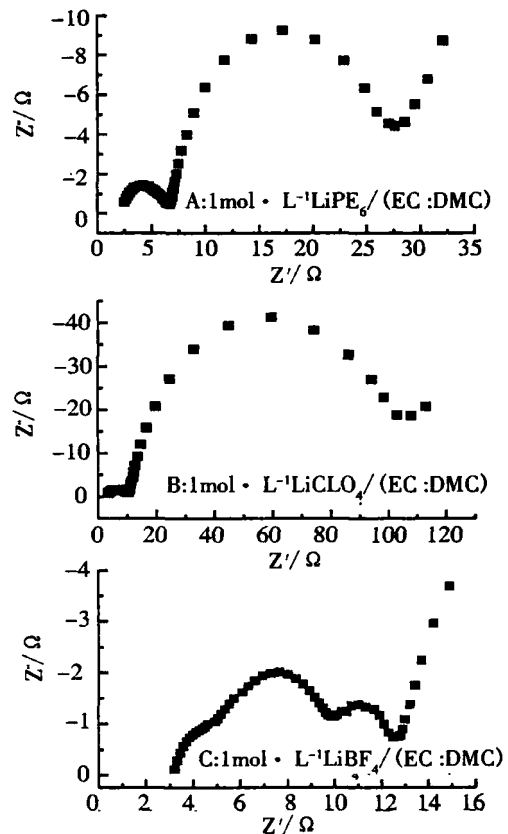


图 3  $\text{LiCoO}_2$  电极在不同电解液中的 Nyquist 图谱 25

Fig 3 Nyquist plots of  $\text{LiCoO}_2$  electrodes in  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6 / (\text{EC} + \text{DMC})$  (A),  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$  (B) and  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiBF}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$  (C) electrolyte solution at 25

表 1  $\text{LiCoO}_2$  材料在不同电解液中化的首次充放电数据

Tab 1 The 1<sup>st</sup> cycle charge/discharge date of  $\text{LiCoO}_2$  electrodes in different electrolyte solution

Electrolyte solution	Charge capacity / $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Discharge capacity / $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Efficiency / %	Average charge voltage/V	Average discharge voltage/V
$1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6 / (\text{EC} + \text{DMC})$	165.8	148.9	89.8	4.074	3.942
$1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$	169.9	144.6	85.0	4.010	3.955
$1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiBF}_4 / (\text{EC} + \text{DMC})$	158.4	149.9	94.6	4.014	3.965

LiCoO<sub>2</sub>表面 SEI膜的形成电位依次为, 1 mol · L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> / (EC + DMC)的约 4.0 V附近, 1 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> / (EC + DMC)和 1 mol · L<sup>-1</sup> LiBF<sub>4</sub> / (EC + DMC)的约在 3.9 V附近, 比较之下, 前者的形成电位略高一些.

### 2.3 电化学交流阻抗

图 3给出 25 °C下, 化成后的 LiCoO<sub>2</sub> 电极在不同电解液中的交流阻抗谱, 电池的电压为 4.20 V. 显然, 在 3种电解液中, LiCoO<sub>2</sub> 的阻抗谱图有明显不同. 数据拟合表明, 在 1 mol · L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> / (EC + DMC)、1 mol · L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> / (EC + DMC)和 1 mol · L<sup>-1</sup> LiBF<sub>4</sub> / (EC + DMC)电解液中, LiCoO<sub>2</sub> 的电化学反应阻抗依次为 17.6 Ω、92.3 Ω 和 2.3 Ω, 三者相差甚大. 这表明电解质的成分确能影响 LiCoO<sub>2</sub> 的电化学反应活性.

### 3 结 论

- 化成后的 LiCoO<sub>2</sub>表面能够形成稳定存在的 SEI膜.
- 电解质参与了 LiCoO<sub>2</sub>表面 SEI膜的形成, 并影响 LiCoO<sub>2</sub>材料该膜的特性, 包括形成电位以及表面形貌.
- 电解质成分会影响 LiCoO<sub>2</sub>的电化学性能, 包括电池的容量、平均放电电压以及电化学反应阻抗等.

### 参考文献 (References):

[1] Buiel E, Dahn J R. Reduction of the irreversible capacity in hard-carbon anode materials prepared from sucrose for Li-ion batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 1977 ~ 1981.

[2] DONG Quan-Feng (董全峰), ZHENG Ming-Sen (郑明森), HUANG Zhen-Cai (黄镇财), et al. The synthesis, characteristics and performance of CNT composites as anodic materials in lithium-ion battery [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2005, 11 (2): 152 ~ 156

[3] Buqa H, Gobb P, Winter M, et al. Modified carbons for improved anodes in lithium ion cells [J]. J. Power Sources, 2001, 97 ~ 98: 122 ~ 125.

[4] Kumar T P, Stephan A M, Thayananth P, et al. Thermally oxidized graphites as anodes for lithium-ion cells [J]. J. Power Sources, 2001, 97 ~ 98, 118 ~ 121.

[5] Chevallier F, Gautier S, Salvétat J P, et al. Effects of post-treatments on the performance of hard carbons in lithium cells [J]. J. Power Sources, 2001, 97 ~ 98: 143 ~ 145.

[6] Aurbach D, Ein-Eli Y, Chusid O, et al. The correlation between the surface chemistry and the performance of Li-carbon intercalation anodes for rechargeable "rocking chair" type batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141: 603 ~ 611.

[7] Aurbach D, Zaban A, Shechter A, et al. The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries. I. Li anodes [J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 2873 ~ 2878.

[8] Aurbach D, Zaban A, Ein-Eli Y, et al. Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems [J]. J. Power Sources, 1997, 68: 91 ~ 98.

[9] Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, et al. The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li<sub>1-x</sub>MO<sub>2</sub> Host Materials (M = Ni, Mn) [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147: 1322 ~ 1331.

[10] Aurbach D, Levi M D, Levi E, et al. Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 3024 ~ 3034.

## Effects of Electrolyte Salt to the SEI Layer of LiCoO<sub>2</sub> Material

ZHENG Ming-sen<sup>1,2</sup>, DONG Quan-feng<sup>\*1,2</sup>, ZHU Ya-wei<sup>1</sup>, ZHAN Ya-ding<sup>1</sup>, LI N Zu-geng<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry and The state Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, Fujian, China, 2. Xiamen Univ-Power Long Battery Institute, Xiamen Fujian 361005, Fujian, China)

**Abstract:** The character of the solid electrolyte interface (SEI layer) on the surface of LiCoO<sub>2</sub> formed in the electrolytes contained different salt such as LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub> and LiBF<sub>4</sub> were studied in this paper. The results showed that the SEI film exists in all three electrolytes after the processes of charge and discharge. The morphological character and the formation voltage of the SEI layer of LiCoO<sub>2</sub> were different in different electrolytes. The electrochemical performance of the battery such as reversible capacity, average discharge voltage and electrochemical impedance were affected significantly by SEI film formed in different electrolytes.

**Key words:** Lithium ion battery, Electrolyte salt, SEI film