

红外光谱学用于锂离子电池研究

陈作锋¹, 庄全超¹, 姜艳霞¹, 董全峰^{1,2}, 孙世刚¹

(1. 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005; 2. 厦大宝龙电池研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 综述了傅立叶变换红外光谱在锂离子电池基础研究中应用的进展, 主要包括负极表面 SEI 膜的组成和结构、电解液稳定性、电极材料的结构表征以及聚合物电解质的表征等。

关键词: 锂离子电池; FTIRS; 电极材料; 聚合物电解质

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-1579(2004)05-0362-02

Application of IR spectroscopy in Li-ion batteries studies

CHEN Zuofeng¹, ZHUANG Quanchao¹, JIANG Yanxia¹, DONG Quanfeng^{1,2}, SUN Shigang¹

(1. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China;

2. Xiamen University Powerlong Battery Research Institute, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: Progress in applications of FTIRS in studies of Li-ion batteries was reviewed. It included composition and structure of SEI film on anode, stability of electrolyte, structure characterization of electrode materials and characterization of polymer electrolyte.

Key words: Li-ion batteries; FTIRS; electrode materials; polymer electrolyte

傅立叶变换红外光谱 (FTIRS) 测量时间短、分辨率高及测定的光谱范围宽, 在电化学体系中得到了广泛应用。本文作者就红外光谱在锂离子电池 (LIB) 基础研究中的应用进行了综述。

1 SEI 膜检测分析

LIB 在首次充电过程中会有 SEI 膜形成。FTIRS 能对各种官能团进行直接指认, 确定各种键的类型, 不会对电极表面造成破坏, 因此对研究 SEI 膜有一定优势。红外光谱研究 SEI 膜, 能推测在电极上发生的主要表面反应, 尤其是研究溶剂和杂质 (如 H₂O、CO₂ 等) 在电极界面上的还原反应。由于锂盐的还原产物, 如卤化锂等, 往往红外活性较弱, 因而红外光谱不能提供一些锂盐的表面反应信息。

C. R. Yang 等^[1]研究了首次充放电循环后, 碳负极上 SEI 膜的组成。在单一溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 或碳酸二甲酯 (DMC) 中, 主要成分分别为 (CH₂OCO₂Li)₂、C₂H₅OCO₂Li 及 Li₂CO₃; 在 EC/DEC 或 EC/DMC 二元电解液中, 主要组分是 EC 的还原产物, EC 存在时, DEC 或 DMC 不分解, 主要起改善锂盐的溶解性和电解液电导率的作用, 对 SEI

膜的形成机制没有明显影响作用。对于纯净锂电极表面上 SEI 膜的研究, 有助于认识它的组成及形成过程。红外光谱分析表明: 膜的组成与溶剂有关。通常锂电极和直链状或环状碳酸酯溶剂反应, 膜为相应的烷氧基锂, 如锂电极与 DMC 反应, 产物为乙氧基锂。FTIRS 还可用于研究成膜添加剂对膜组成和性能的影响及机理, 研究表明: CO₂ 等添加剂对膜中稳定产物 Li₂CO₃ 的生成有促进作用, 从而改善了电池的循环性能。SEI 膜的红外光谱除受有机电解液体系的影响外, 还有以下特点: ①在大多数情况下, ROCO₂Li 的特征吸收峰较弱, 因其不稳定, 容易与水或 HF 反应, 使特征吸收峰更加微弱, 甚至观察不到; ②形成温度及放置时间对膜也有影响。S. Lee 等^[2]研究了不同温度下在碳上形成的 SEI 膜, 随温度升高, 膜中 ROCO₂Li 和 Li₂CO₃ 均有所增加, 前者的增加由溶剂直接还原所产生, 而 Li₂CO₃ 的增加则是由 ROCO₂Li 的转变所致。D. Aurbach 等^[3]研究了锂电极在烷基碳酸酯电解液中 SEI 膜随放置时间的变化, 贮存过程中, 老化会使膜组分发生变化。在纯溶剂或 LiClO₄ 和 LiAsF₆ 基电解液中, 痕量水将与碳负极表面组分 ROCO₂Li 反应, 生成更稳定的 Li₂CO₃; 在 LiBF₄ 和 LiPF₆ 基电解液中, 锂

作者简介:

陈作锋 (1979 -), 男, 福建人, 厦门大学化学系硕士生, 主要从事电化学研究;

庄全超 (1973 -), 男, 安徽人, 厦门大学化学系博士生, 主要从事电化学研究;

姜艳霞 (1964 -), 女, 吉林人, 厦门大学化学系副教授, 主要从事谱学电化学及化学电源研究;

董全峰 (1964 -), 男, 河南人, 厦门大学化学系副教授, 主要从事聚合物锂离子电池研究;

孙世刚 (1954 -), 男, 重庆人, 厦门大学化学系教授, 博士生导师, 主要从事表面电化学、电催化及化学电源研究。

基金项目: 国家“973”项目 (2002CB211804), 国家自然科学基金项目 (20173045)