

VC添加剂在锂离子电池中的作用机理分析

石墨是目前锂离子电池主流的负极材料，石墨的嵌锂电势与金属Li接近，因此能够将锂离子电池高电压的优势发挥的淋漓尽致，但是这也带来了一个问题——电解液的不稳定，目前常规的碳酸酯类电解液在1.5V以下就会发生还原分解，例如电解液中常见的EC溶剂大约在1.2V (vs Li/Li+) 左右开始分解，电解液的分解过程会消耗锂离子电池的活性Li，同时在负极表面生成一层惰性层，也就是我们常说的SEI膜。这一层惰性层的作用至关重要，首先因为这层惰性层的存在能够抑制电解液的进一步分解，其次这层惰性层还能够防止溶剂分子与Li+的共嵌入，因此电解液在负极表面形成的SEI膜对于锂离子电池的性能和循环寿命等都具有非常重要的影响。

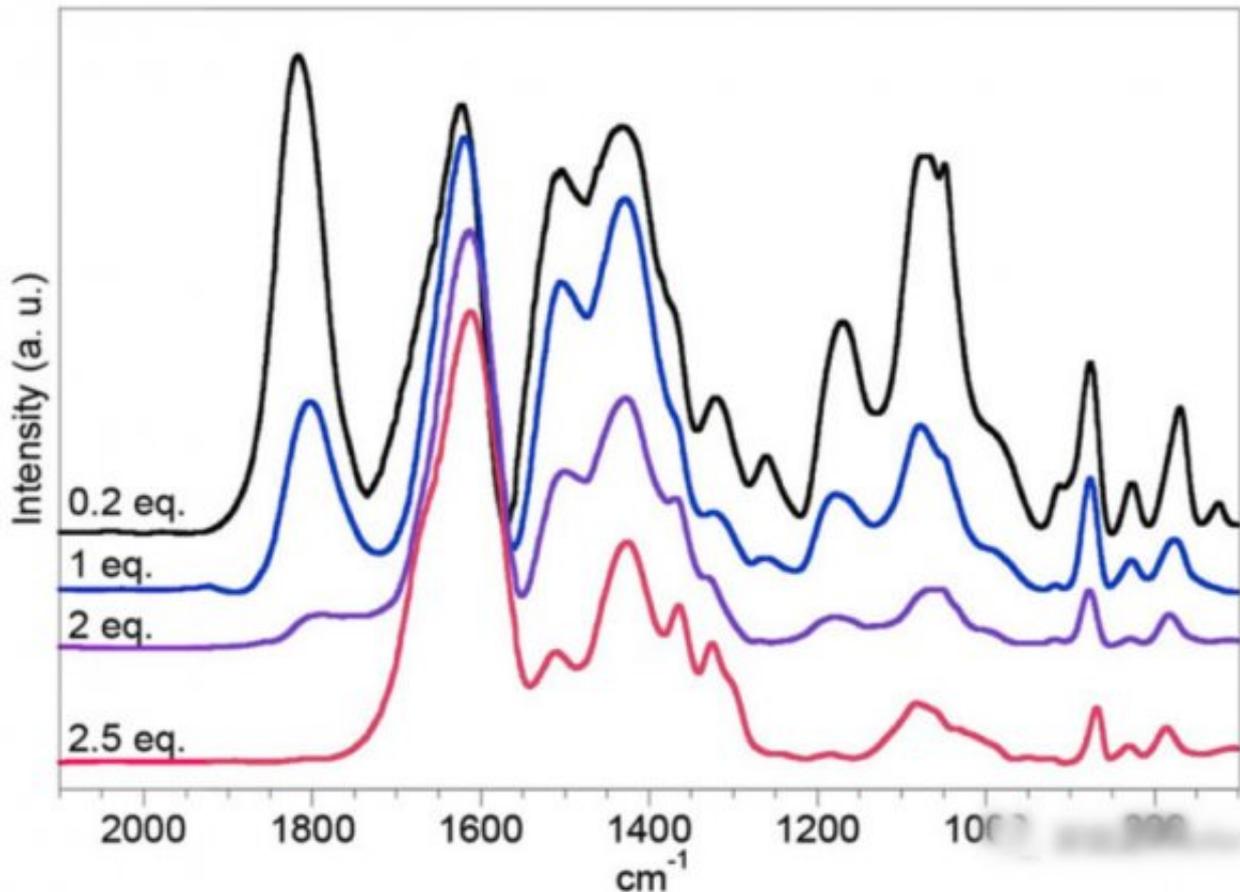
为了形成质量更好的SEI膜我们通常会在电解液中添加适量的EC溶剂，同时还需要添加少量的成膜添加剂，例如VC（碳酸亚乙烯酯）就是最为常见的SEI膜成膜添加剂，近日法国亚眠大学的Sylvie Grugeon（第一作者）和Stephane Laruelle（通讯作者）等人对VC添加剂在锂离子电池中的作用机理进行了深入的分析。

VC是最早采用的一种电解液添加剂，虽然人们对VC添加剂进行了较多的研究，但是仍然无法准确的掌握VC添加剂的具体反应机理，例如根据理论计算VC添加剂的分解电位为0.57-1.21V（与电解液体系有关），但是实际上VC添加剂会在更高的电位就开始分解，因此VC在锂离子电池中的作用机理还需要我们进一步的进行分析。

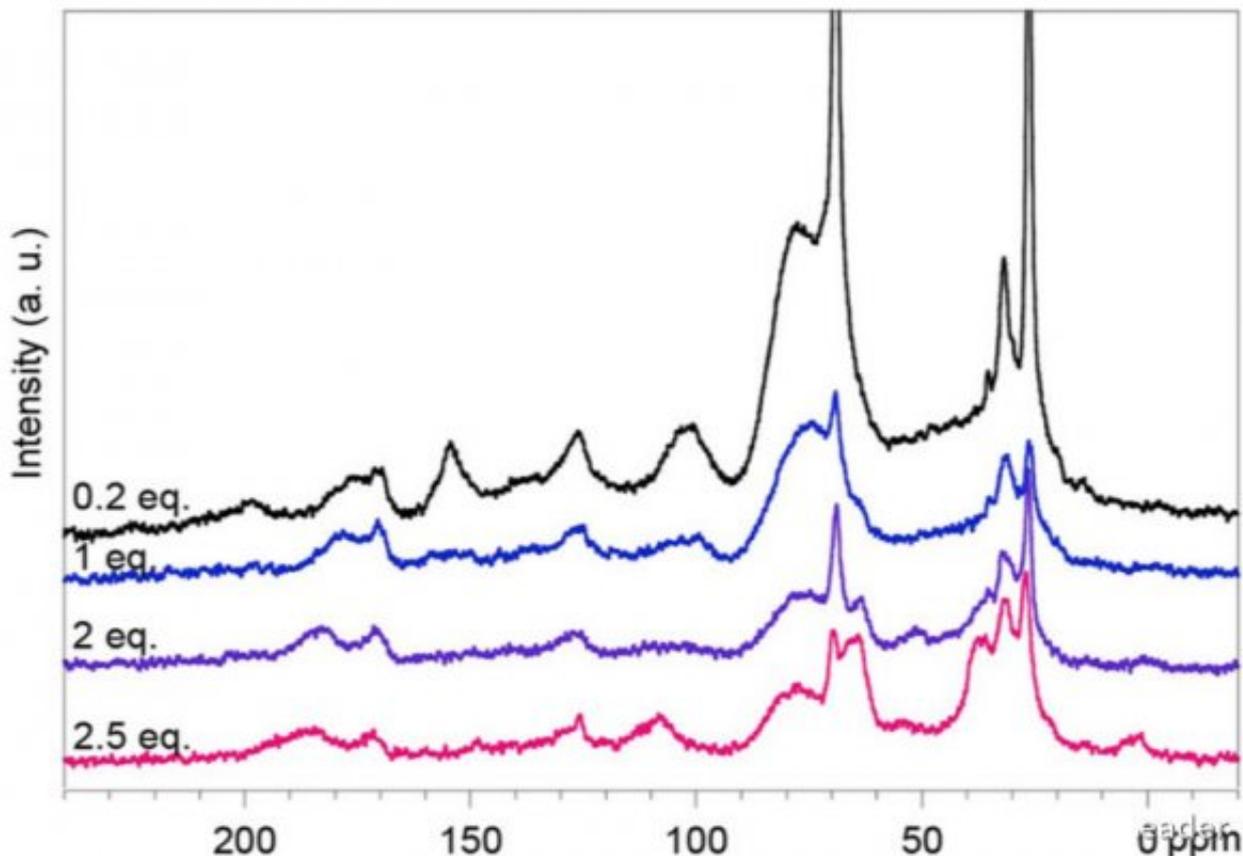
由于SEI膜的厚度较薄，并且SEI膜在空气中的反应活性比较高，因此直接分析在负极表面形成的SEI膜所得到的结果并不是十分可信，而通过模拟锂离子电池内部的化学反应，直接生成分解产物的方法是一种更为可靠的方法。在该试验中作者采用了两种促进VC分解的方法：液相还原剂分解法和固相还原剂分解法。

1.液相还原分解法

作者首先采用了液相还原分解法，以Li-DBB作为还原剂，以THF作为溶剂，加入不同数量的还原剂Li-DBB促使VC发生分解，反应产物经过清洗和处理后采用红外进行分析，测试结果如下图所示。从下图的测试结果来看，随着还原剂Li-DBB数量的增加，IR曲线中表征聚合VC的特征峰1818、1261、1171、1076、770和722cm⁻¹的特征峰逐渐降低，同时我们还在1505、1432和876cm⁻¹处观察到了Li₂CO₃的特征峰，1600-1670cm⁻¹处的特征峰则为Li₂C₂O₄/HCO₂Li中的C=O键的特征峰，827cm⁻¹处的特征峰为烷基碳酸锂的特征峰。



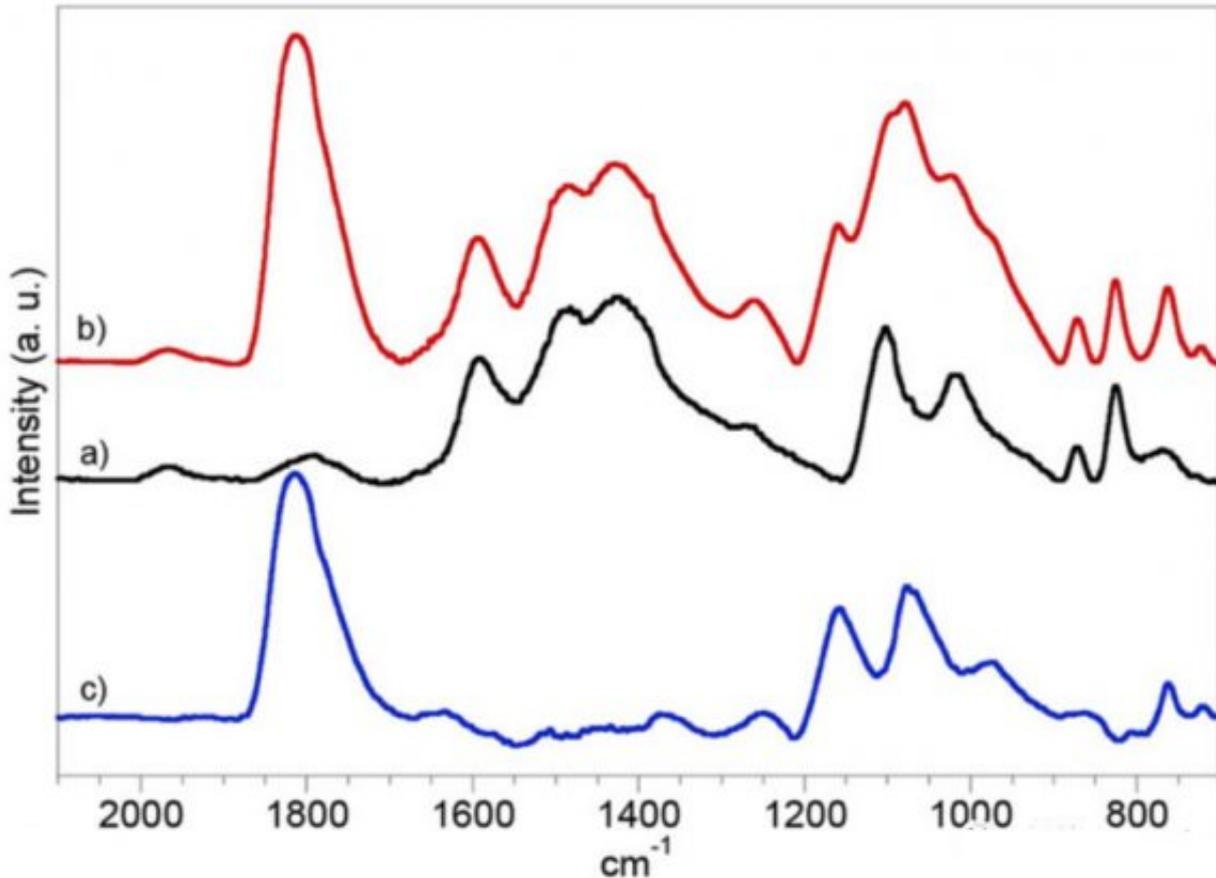
为了进一步分析VC分解的产物的成分，作者还采用了核磁共振技术对产物的成分进行了分析，从下面的分析结果能够看到当还原剂Li-DBB添加比例不同时，154和77ppm的聚合VC的特征峰与100和32ppm处的CH(OR)₂和RCH₂R'具有非常强的相关性，因此作者认为聚合VC的形成是以CH₂CHO自由基作为中间产物形成的。同时171ppm处的特征峰也表明分解产物中存在Li₂CO₃，195ppm处的特征峰则表明分解产物中存在烷基碳酸锂，例如Li₂C₂O₄、HCO₂Li等。



2.固相还原分解

虽然采用液相还原的方法能够非常有效的促进VC的分解，但是分解产物即便是经过清洗仍然存在少量的溶剂THF，以及DBB等影响最终结果的杂质。因此作者采用金属Li作为还原剂，通过球磨的方法促进VC被金属Li还原，但是由于VC在金属Li表面还原产生的分解产物惰性很强，因此实际的产率仅为10%左右，远低于液相还原分解的效率，因此作者通过加大还原剂金属Li的用量（2.0和2.5）的方式促进VC的分解。

我们从下图在1814cm⁻¹特征峰的变化能够看出，在刚反应完成时材料中仅有少量的聚合VC产物，但是在经过3h静置后产物中的聚合VC的浓度大幅度上升，这表明初期形成的SEI膜仍然能够允许VC添加剂在其表面发生进一步的分解。同时我们也在1485、1428、871 cm⁻¹等几处位置观察到了Li₂CO₃的特征峰。



密度函数理论计算显示VC分解产物可能包括不饱和双碳酸盐，例如Li亚乙烯酯碳酸盐LVD(=C-OCO₂Li)₂、锂二乙烯酯碳酸盐LDVD(-CH=CH-OCO₂Li)₂，如下表所示。从下表可以看到，LDVD产物与试验IR数据中的四个特征峰都符合的非常好，因此这也表明VC的分解产物中包含LDVD。

Table 1
The main vibrational modes for LVD and LDVD; computed and experimental wavenumbers.

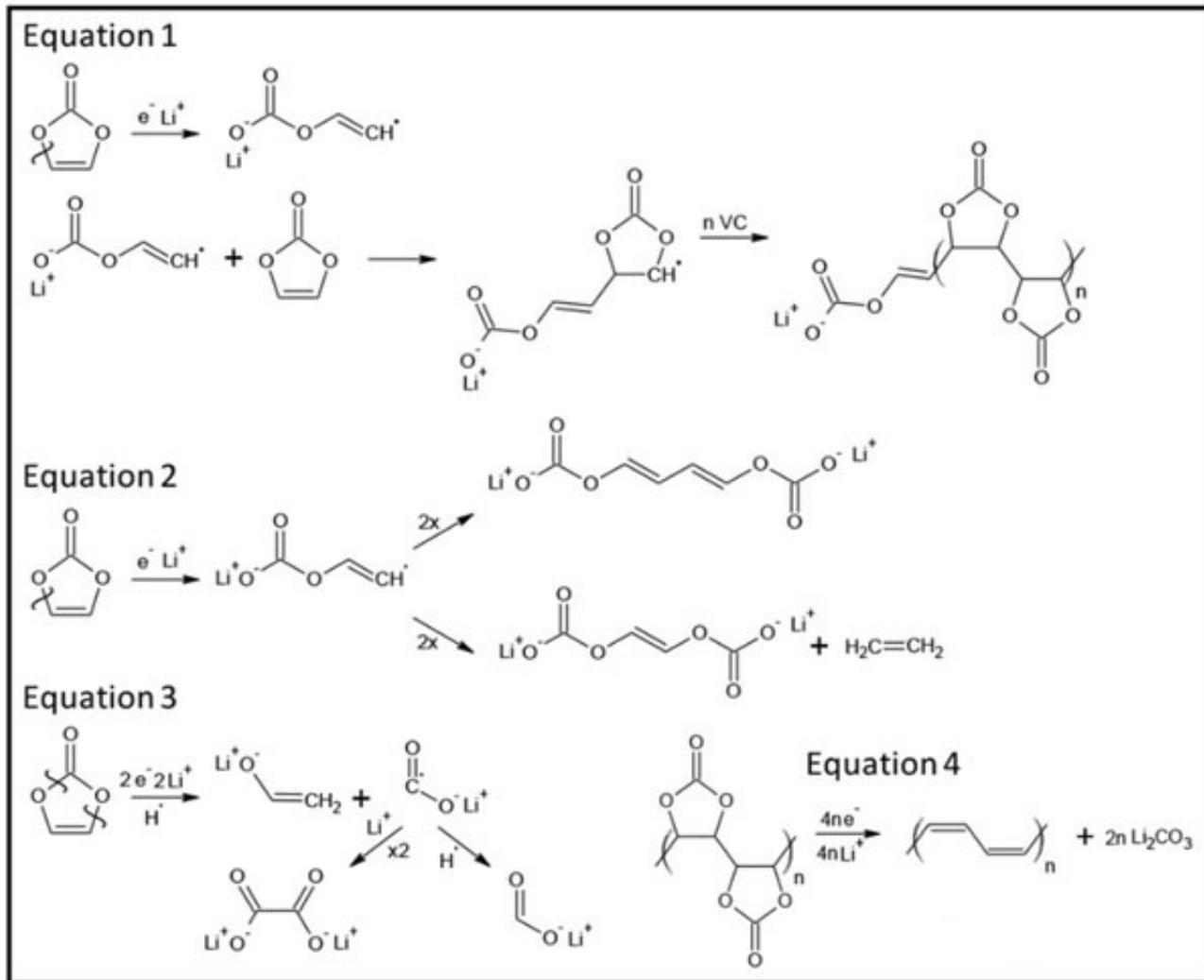
Assignment	Wavenumbers [cm ⁻¹]		
	calculated LVD ^a	calculated LDVD ^a	experimental
$\delta_{o.o.p.} \text{ OCO}_2$	896	840	825
ω_{C-H}	927	984	1023
$\nu_{o.o.p.} \text{ O-C(=C)}$	1121	1088	1102
ρ_{C-H}	1228	1213	
$\nu_{asym.} \text{ OCO}_2 + \rho_{C-H}$		1287	
$\nu_{sym.} \text{ OCO}_2 + \nu_{C=C}$	1311	1328	1395
$\nu_{asym.} \text{ OCO}_2 + \nu_{C=C}$	1669	1618	1593

^a Scaled by 0.96.

通过液相还原分解试验和固相还原分解试验发现，VC分解是首先得到一个电子，分子结构开环，形成一个自由基（如式1所示），在球磨混合试验中由于金属Li表面生成的SEI膜很好的抑制了VC与金属Li的金属，因此一旦球磨停止后，VC将不能与金属Li接触，因此反应产生的自由基就会与参与的VC继续发生反应，生成聚合VC产物，这就解释了

为什么球磨后静置过程中聚合VC会出现上升。

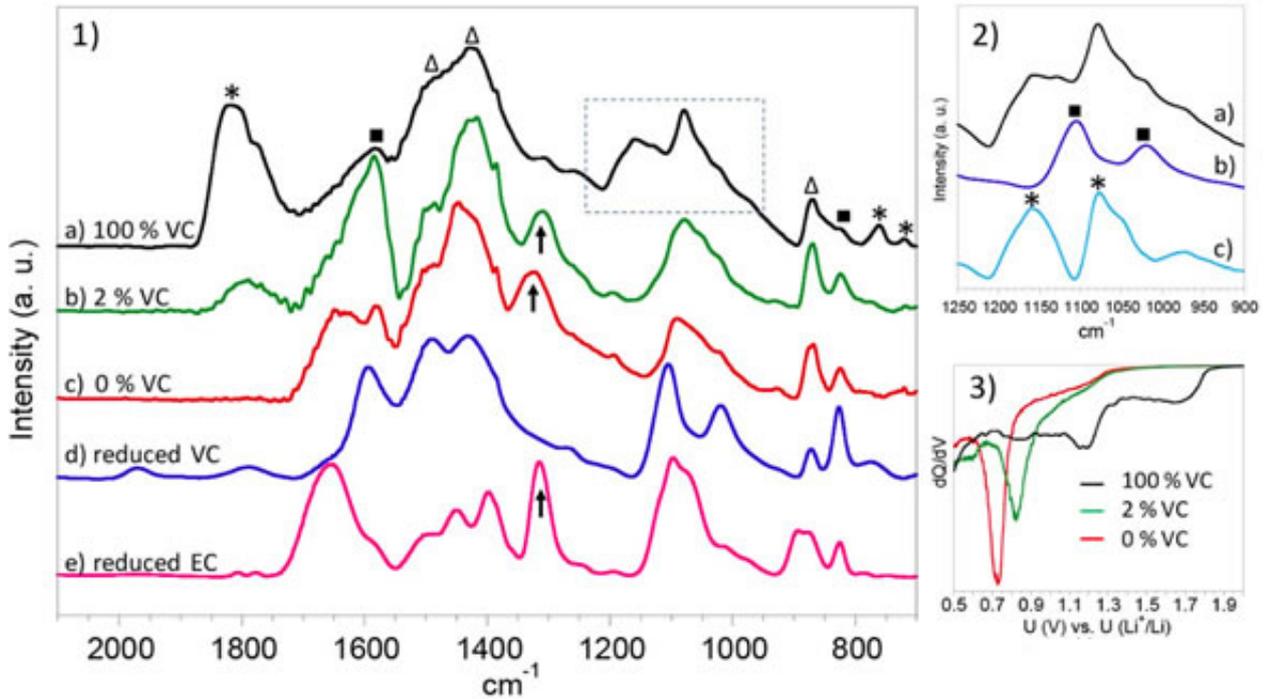
此外作者还发现VC的分解过程与选择的分解方式有很大的关系，例如在固相还原分解中VC更加倾向于发生下式2所示的单电子反应，C羧基-O发生断裂，而在液相还原分解中则更倾向于发生下式3所示的双电子反应，C醚键-O发生断裂。



3. 石墨负极验证

为了验证VC在石墨负极表面的分解，作者采用石墨 / Li扣式电池进行了验证，电解液分解采用100%VC，EC-DMC-EMC (1:1:1) 添加或不添加2%VC三种电解液，石墨负极在这三种电解液形成的SEI膜的IR图如下图所示。

从下图可以看到1400-1500和870 cm^{-1} 处的特征峰为 Li_2CO_3 ，而在1750-1850和760 cm^{-1} 处的特征峰为聚合VC，1600和825 cm^{-1} 的特征峰为烷基碳酸锂，在900-1200 cm^{-1} 处的特征峰可以判定为LDVD产物。



VC在石墨负极表面分解产生的产物主要是 Li_2CO_3 和LDVD等，但是由于石墨负极嵌锂过程中会产生体积膨胀，导致SEI膜破坏，裸露出的新鲜负极会促进残余的VC与VC分解产生的自由基发生聚合反应，从而在SEI膜破坏处生成聚合VC，导致电池的阻抗增加，因此在实际电解液中添加的VC不易过多。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/139137.html>