

# 石墨负极电化学扫描循环过程的 EIS、 Raman 光谱和 XRD 研究

庄全超<sup>1,2</sup>, 许金梅<sup>1</sup>, 田景华<sup>1</sup>, 樊小勇<sup>1</sup>, 董全峰<sup>1</sup>, 孙世刚<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, 厦门 361005;  
2. 中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221116)

**摘要** 运用电化学阻抗谱(EIS)、Raman 光谱和 XRD 研究了石墨负极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 电解液中的电化学循环扫描过程. EIS 研究表明, 在电化学循环扫描 4~10 周范围内, SEI 膜(固体电解质相界面膜)电阻随循环扫描周数增加近似线性增长, 但石墨负极/电解液界面总阻抗由于电荷传递电阻的降低而减小. Raman 光谱研究表明, 在经历电化学循环扫描后, 活性材料表层发生粉化和无定形化, 石墨化程度降低; 但 XRD 研究结果显示, 石墨材料的本体结构没有发生变化, 仍然保持着完整的石墨层状结构.

**关键词** 石墨负极; 电化学阻抗谱; 拉曼光谱; X 射线衍射; 固体电解质相界面膜

**中图分类号** O646; TM912. 2      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2008)05-0973-04

理想的锂离子电池电极在长期充放电循环过程中应该具有优异的电化学性能和稳定的容量, 然而锂离子电池在反复充放电循环过程中, 随着循环次数的增加容量会不断衰减, 结果导致锂离子电池的实际使用寿命一般仅为 2~4 年, 这就限制了锂离子电池的应用领域<sup>[1]</sup>. 了解锂离子电池在长期充放电循环过程中的容量衰减机制(Capacity fading mechanisms)是解决上述问题的基础. 目前, 关于锂离子电池的容量衰减机制多是在对锂离子电池失效分析(Post-mortem analysis)基础上获得的<sup>[2]</sup>, 而对于其仍然具有优异的电化学循环性能, 未发生明显的容量衰减时的电极老化机制(Ageing mechanism)的研究尚未见文献报道. 本文运用电化学阻抗谱(EIS)、Raman 光谱和 XRD 研究了未发生明显容量衰减的石墨负极在电化学扫描循环过程中, SEI 膜阻抗随扫描循环次数增加所发生的变化、以及石墨负极表面和本体材料电化学扫描循环前后的变化.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

石墨化中间相炭微球(MCMB)购于上海杉杉科技股份有限公司; 粘合剂为 PVDF-HFP(Kynar FLEX 2801, Elf-atochem, USA); 电解液为 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC(碳酸乙烯酯)-DEC(碳酸二乙酯)-DMC(碳酸二甲酯), 其体积比为 1:1:1(张家港国泰华荣化工新材料公司).

电化学工作站(CHI660B, 上海辰华); 拉曼光谱仪(Dilor LabRam I 型, 激发线波长 514.5 nm); X 射线衍射仪(XRD, Philip Panalytical X'Pert, 40 kV); 扫描电子显微镜(SEM, Oxford LEO 1530).

### 1.2 实验过程

实验在自制三电极玻璃电解池中进行, 金属锂片作为参比和辅助电极, 石墨负极由质量分数为 90% 的石墨化 MCMB 和 10% 的 PVDF-HFP 粘合剂组成. 在循环伏安实验中电位扫描速度为 1 mV/s. 电化学阻抗测试频率范围为 10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup> Hz, 施加 5 mV 的振幅交流信号. 在进行阻抗测试之前, 先将电极在极化电位平衡 1 h. 经历电化学扫描循环后的电极样品在进行 SEM, Raman 和 XRD 测试前均经过 DMC 洗涤.

收稿日期: 2007-09-27.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2002CB211804)资助.

联系人简介: 孙世刚, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事表面电化学、电催化和高能化学电源的研究. E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 和循环伏安 (CV) 表征

石墨化 MCMB 具有独特的球状形貌及分子排列结构、较高的填充密度或堆积密度、较大的可逆嵌锂容量和很小的不可逆容量, 是锂离子电池高端产品中具有广阔应用前景的负极材料<sup>[3]</sup>. 将石墨负极放大 500 倍时的 SEM 照片(图 1)表明, MCMB 中大部分颗粒具有良好的球状形貌, 粒径大约为 5 ~ 10  $\mu\text{m}$ , 但亦有部分颗粒团聚, 形成不规则形状颗粒; 经过电化学循环伏安扫描后, 石墨颗粒表面覆盖着一层表面层(即 SEI 膜), 此时已观察不到单独存在的石墨颗粒, 颗粒与颗粒之间的界线变得不清晰.

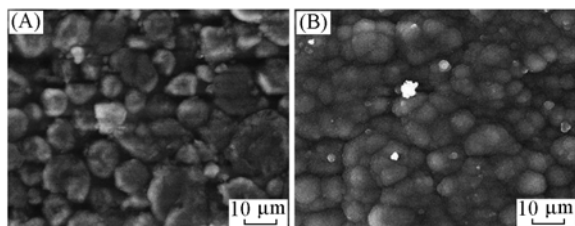


Fig. 1 SEM images of graphite anode magnified by 500 times before (A) and after (B) electrochemical scan

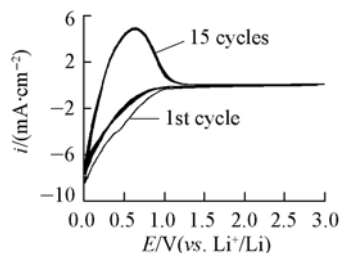


Fig. 2 Cyclic voltammograms of graphite anode in 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-EC-DEC-DMC}$  (volume ratio 1:1:1) Scan rate is 1 mV/s.

图 2 表明, 在所使用的石墨负极上除首次电化学循环扫描过程中由于生成 SEI 膜而存在不可逆容量外, 在随后的 15 周电化学循环扫描过程中, 锂离子在石墨负极中的嵌脱过程均显示出较好的可逆性, 未观察到石墨负极可逆容量随着循环周数增加出现明显的衰减.

### 2.2 EIS 研究

在 EIS 研究中, 先对石墨负极进行 4 周电化学循环伏安扫描(扫描速度 1 mV/s), 以确保在石墨负极上生成完整的 SEI 膜, 然后测试极化电位为 0.7 V 时的 EIS. 随后均在每进行 1 周电化学循环伏安扫描后测试 0.7 V 时的 EIS. 从图 3 可看出, 石墨负极在 0.7 V 的 EIS 由 3 部分组成, 即高频区域与 SEI 膜相关的半圆, 中频区域与电荷传递电阻相关的半圆以及低频区域表征锂离子在石墨负极中扩散的直线. 其等效电路见图 4, 其中  $R_s$  代表欧姆电阻,  $R_{\text{SEI}}$  和  $R_{\text{ct}}$  分别为 SEI 膜电阻和电荷传递电阻, SEI 膜电容、双电层电容以及浓差阻抗分别用恒相角元件(CPE)  $Q_{\text{SEI}}$ ,  $Q_{\text{dl}}$  和  $Q_{\text{D}}$  表示. CPE 的导纳响应表达式如下:

$$Y = Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + jY_0 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (1)$$

式中,  $\omega$  为角频率,  $j$  为虚数单位  $\sqrt{-1}$ . 当  $n = 0$  时, CPE 相当于一个电阻;  $n = 1$  则相当于一个电容<sup>[4]</sup>,  $n = 0.5$  则相当于 Warburg 阻抗. 在实验中, 当  $0.5 < n < 1$  时,  $Y_0$  被当作一个假电容.

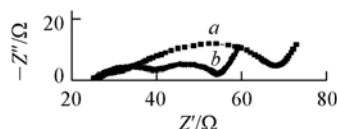


Fig. 3 Nyquist plots of graphite anode at 0.7 V after the 4th (a) and 10th (b) cyclic voltammograms in 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-EC-DEC-DMC}$  electrolyte solution

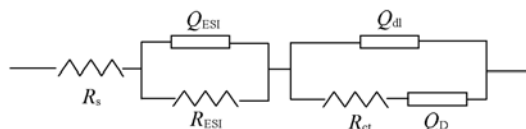


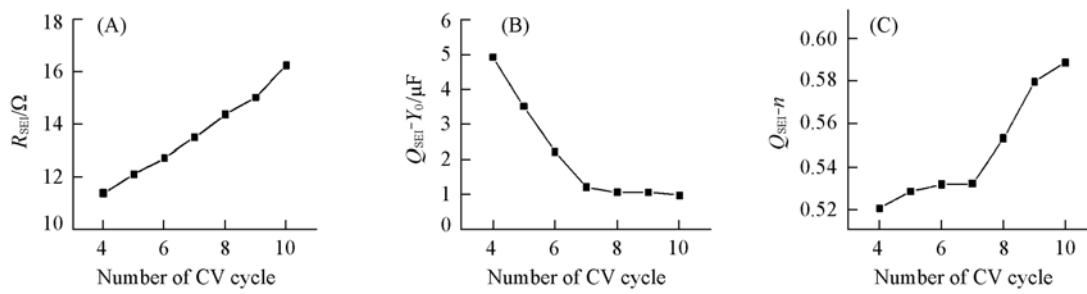
Fig. 4 Equivalent circuit used for analysis of impedance spectra of graphite anode at 0.7 V

根据 SEI 模型原理, SEI 膜的电阻  $R_{\text{SEI}}$  和电容  $C_{\text{SEI}}$  与其电阻率  $\rho$  和介电常数  $\varepsilon$  的关系式(2)和(3):

$$R_{\text{SEI}} = \rho l / S \quad (2)$$

$$C_{\text{SEI}} = \varepsilon S / l \quad (3)$$

式中,  $l$  为 SEI 膜的厚度,  $S$  为电极的表面积. 如果假定石墨负极在电化学循环扫描过程中,  $\rho$ ,  $\varepsilon$  和  $S$  变化较小, 显然  $R_{\text{SEI}}$  增大和  $C_{\text{SEI}}$  减小意味着 SEI 厚度增加. 从图 5 可以看到, 随着电化学扫描循环周数的增加,  $R_{\text{SEI}}$  和  $Q_{\text{SEI}}-n$  近似线性增大,  $Q_{\text{SEI}}-Y_0$  减小, 表明 SEI 膜的厚度不断增加.

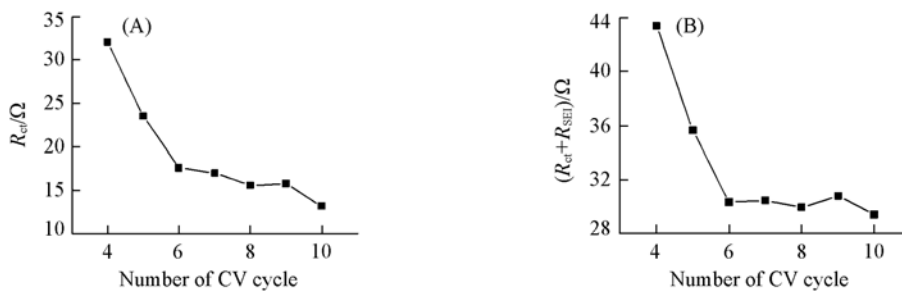


**Fig. 5 Variations of EIS parameters obtained by fitting the experimental impedance spectra of graphite anode with increasing the number of CV cycle at 0.7 V**

(A)  $R_{SEI}$ ; (B)  $Q_{SEI}-Y_0$ ; (C)  $Q_{SEI}-n$ .

从图 6(A) 可以看到,  $R_{ct}$  先快速减小, 而后缓慢减小, 表明随着扫描周数的增加, 锂离子嵌入过程变得易于进行, 这可能与锂离子嵌入过程中将以范德华力结合的两层石墨片打开所需能量降低有关. 定义石墨负极/电解液界面总阻抗  $R_1 = R_{ct} + R_{SEI}$ .

从图 6(B) 可以看到, 在电化学循环伏安扫描 4~6 周范围内,  $R_1$  快速减小, 6~10 周范围内基本保持不变. 由于  $R_{ct}$  随扫描周数增加而降低的程度是十分有限的, 而  $R_{SEI}$  几乎线性增长, 可以推测在进一步电化学循环扫描过程中,  $R_1$  将随着扫描周数的增加而增大, 最终导致电池内阻过高而失效.



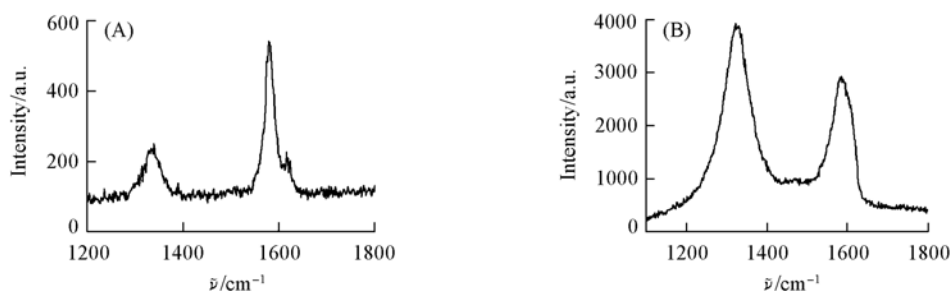
**Fig. 6 Variations of EIS parameters obtained by fitting the experimental impedance spectra of graphite anode with increasing the number of CV cycle at 0.7 V**

(A)  $R_{ct}$ ; (B)  $R_{ct} + R_{SEI}$ .

### 2.3 Raman 光谱研究

Raman 光谱是分析碳结构最有效的手段, 而且不会损坏材料. 单晶石墨具有独特的位于  $1580\text{ cm}^{-1}$  的 Raman 峰, 由  $E_{2g}$  对称振动产生, 称为 G 峰. 多晶和无序石墨在  $1350\text{ cm}^{-1}$  附近给出由  $A_{1g}$  对称振动产生的 Raman 峰, 称为 D 峰. G 峰随石墨层间无序化程度的增加而变宽, 当无序化程度增加到一定程度时, 就会出现 D 峰. 如果晶体材料的长程有序丧失, G 峰和 D 峰就会发生严重的宽化. D 峰的强度与石墨中微晶的尺寸密切相关, 晶粒尺寸大, 边界小, D 峰强度低; 反之晶粒尺寸小, 边界大, D 峰强度则高<sup>[5]</sup>. 此外,  $514.5\text{ nm}$  激光在石墨表面的穿透深度约为几十纳米, 所以 Raman 谱反映的是石墨表层几十纳米范围内的样品特征.

从图 7 可以看出, 经过电化学循环伏安扫描后, 石墨负极 D 峰和 G 峰发生宽化, D 峰和 G 峰相对



**Fig. 7 Raman spectra of graphite anode before(A) and after(B) electrochemical scan**

强度比减小. 说明石墨负极在经历电化学循环扫描后, 其活性材料表层发生粉化和无定形化, 石墨化程度降低. 这一方面将降低石墨负极的可逆容量, 另一方面则导致电极接触电阻增大.

## 2.4 XRD 表征

石墨材料具有典型的 XRD 特性, 其特征的 XRD 峰为(002)衍射峰, 可以用(002)峰的变化来分析碳材料的结构变化情况. 图 8 的结果表明, 原始石墨负极样品在  $26^\circ$  左右出现的强衍射峰对应于石墨的(002)衍射峰,  $40^\circ \sim 45^\circ$  之间和  $55^\circ$  左右出现的 3 个强衍射峰分别为(100)峰、(101)峰与(004)峰; 经历电化学循环伏安扫描后, 其(002)峰、(100)峰、(101)峰与(004)峰的峰强、峰宽与原始石墨负极样品相比几乎都没有发生任何变化, 表明石墨负极在经历电化学循环伏安扫描后, 石墨材料的本体结构没有发生变化, 仍然保持着完整的石墨层状结构.

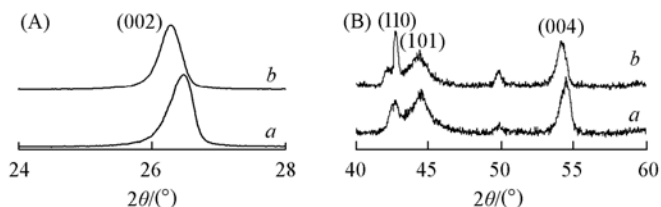


Fig. 8 XRD patterns of graphite anode before (a) and after (b) electrochemical scan

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Vetter J., Novák P., Wagner M. R., *et al.*. J. Power Sources[J], 2005, **147**: 269—281
- [ 2 ] Aurbach D., Markovsky B., Rodkin A., *et al.*. Electrochimica Acta[J], 2002, **47**: 1899—1911
- [ 3 ] ZHENG Hong-He(郑洪河), ZHANG Hu-Cheng(张虎成), WANG Jian-Ji(王键吉), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(9): 1666—1670
- [ 4 ] Kim Y. O., Park S. M.. J. Electrochem Soc. [J], 2001, **148**: A194—A199
- [ 5 ] MO Yao-Wu(莫要武), XIA Yi-Ben(夏义本), HUANG Xiao-Qin(黄晓琴), *et al.*. Acta Physica Sinica(物理学报)[J], 1997, **46**(3): 618—624

## Studies on Graphite Anode During Electrochemical Scan Cycles by EIS, Raman Spectroscopy and XRD

ZHUANG Quan-Chao<sup>1,2</sup>, XU Jin-Mei<sup>1</sup>, TIAN Jing-Hua<sup>1</sup>, FAN Xiao-Yong<sup>1</sup>,  
DONG Quan-Feng<sup>1</sup>, SUN Shi-Gang<sup>1\*</sup>

(1. State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,  
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining & technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract** The graphite anode during electrochemical scan cycles in 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC-DMC electrolyte solutions was investigated by EIS, Raman spectroscopy and XRD. It was found that the resistance of the SEI film increases almost linearly during the prolonged cycling in the 4—10 electrochemical scan cycles. However, the interface resistance between the graphite anode and the electrolyte solution decreases due to the decrease of the charge transfer resistance. After the electrochemical scan cycles, the active material on the surface of graphite anode is exfoliated and pulverized, and become amorphous, while the bulk of the active material remains unchanged.

**Keywords** Graphite anode; EIS; Raman spectroscopy; XRD; SEI film

(Ed.: S, I)