

# 1,3-二氧戊环对锂的表面改性机理

高鹏<sup>1</sup>, 朱永明<sup>1</sup>, 张翠芬<sup>2</sup>, 李宁<sup>1,2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学(威海)应用化学系, 山东威海 264209, gaofei5075@sina.com;

2. 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 为研究预处理液对二次金属锂电极的表面改性机理, 采用1,3-二氧戊环作为预处理液, 对锂电极进行浸泡处理, 然后与LiCoO<sub>2</sub>组装成扣式电池. 测试电池的循环性能和放电性能, 并对循环到第10次和第70次的电池在不同放电电压下进行电化学阻抗谱(EIS)研究, 提出一种合理的等效电路模型分析锂电极各部分阻抗的变化. 结果表明, 用1,3-二氧戊环处理可使锂电极性能得到较大提高. EIS分析表明, 处理后生成的SEI膜结构更稳定, 而且与锂基体的界面相容性更好, 使电子转移更容易进行. 锂负极在循环过程中性能下降的主要原因是其表面膜电阻和电荷传递电阻越来越大, 导致锂离子在SEI膜中的迁移阻力增大, 电子转移阻力也增大.

**关键词:** 金属锂二次电池; 锂电极; 表面预处理; 1,3-二氧戊环; 电化学阻抗谱

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)12-1927-05

## Surface modification mechanism of lithium electrode with 1,3-Dioxolane

GAO Peng<sup>1</sup>, ZHU Yong-ming<sup>1</sup>, ZHANG Cui-fen<sup>2</sup>, LI Ning<sup>1,2</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China, gaofei5075@sina.com; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** Lithium metal electrode was pre-treated with 1,3-dioxolane in order to study the surface modification mechanism on it, then coin cells were assembled with LiCoO<sub>2</sub> cathode and the cycle and discharge performance were tested. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were employed on the cells in the 10<sup>th</sup> and 70<sup>th</sup> cycle at different discharge voltage, and a reasonable equivalent circuit was proposed to analyze the change of impedance values correspondingly. It is found that the electrode properties are improved greatly. The EIS analysis shows that 1,3-dioxolane can form a stable SEI layer on the surface of Li electrode. This layer is able to enhance the interfacial compatibility without depressing Li ions kinetic behavior. The reason for the performance of lithium electrode getting worse in cycleability is the increment of surface membrane resistance and charge transfer resistance, which leads to the higher lithium ions migration resistance and electron transfer resistance.

**Key words:** rechargeable lithium battery; lithium metal electrode; surface pre-treatment; 1,3-dioxolane; electrochemical impedance spectroscopy

在新型高能电源的研究中, 锂系列二次电池一直是研究的重点, 其中金属锂二次电池的研究进行得最早. 金属锂的理论比容量达3 860 mAh/g, 交换电流密度大, 极化小, 是最理想的电极材料, 但金属

锂电极在充放电过程中易产生锂枝晶, 若枝晶从极板脱落, 则导致电池容量降低<sup>[1]</sup>; 若枝晶逐渐生长, 则会刺穿隔膜延伸至正极导致内部短路, 引起火灾或爆炸<sup>[2]</sup>. 这些问题导致了锂二次电池商品化以失败告终. 为了抑制锂枝晶, 提高锂电极的循环寿命和安全性能, 人们做了大量的工作, 包括采用新型电解质体系提高界面相容性<sup>[3-4]</sup>; 加入电解液添加剂对锂电极进行表面改性<sup>[5-6]</sup>, 以及改进金属锂电

收稿日期: 2009-04-13.

基金项目: 威海市科技攻关计划资助项目(2008083).

作者简介: 高鹏(1978—), 男, 讲师;

李宁(1953—), 女, 教授, 博士生导师.

极的制备工艺<sup>[7]</sup>等。

研究表明,将锂电极在 1,3-二氧戊环中进行浸泡预处理,可使金属锂电极的性能有较大提高<sup>[8]</sup>。该法虽然简便易行,但目前并没有对其改性机理作深入研究。本文用 1,3-二氧戊环作为预处理液对锂电极进行表面预处理,测量了循环过程中不同放电电压下的 EIS 谱图,提出了一种适用于锂电池的等效电路模型,探讨了表面改性对锂电极界面阻抗的影响。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

锂带(电池级,厚度 95  $\mu\text{m}$ ,北京有色金属研究院),集流体电解铜网(电池专用,厚度 50  $\mu\text{m}$ ,100 目,日本宝纯公司),1,3-二氧戊环(分析纯,上海化学试剂有限公司)。

LAND 电池测试系统 CT2001A 型(武汉金诺电子有限公司),IM6e 电化学综合测试系统(德国 ZAHNER 电子仪器公司)。

### 1.2 金属锂电极表面预处理

在充满氩气的干燥手套箱内将锂带与集流体预压在一起,然后再在平压机上以适当压力平压,使锂带与集流体结合牢固,将其冲切成直径 14.0 mm 的圆极片备用。将制备好的锂负极在 1,3-二氧戊环中进行表面浸泡预处理,处理过程为在预处理液中浸泡 2 min,浸完后放置 5 min。

### 1.3 电池组装

以处理好的锂电极为负极, $\text{LiCoO}_2$  为正极,采用液态电解质(1 mol/L  $\text{LiPF}_6$ ,  $m(\text{EC}):m(\text{DMC}):m(\text{DEC})=1:1:1$ )和 Celgard 2300 隔膜,在手套箱中组装成 R2016 扣式电池。其中正极片直径为 15.5 mm,隔膜直径为 18.5 mm。

### 1.4 电性能测试

将无表面处理和处理后制备好的钮扣电池进

表 1 首次放电可逆容量、利用率及 80DOD% 时的循环寿命、循环效率、品质因数对比

处理液	可逆容量/(mAh · g <sup>-1</sup> )	利用率/%	循环寿命/次	循环效率/%	品质因数
无处理	621.5	16.1	25	95.1	20.4
1,3-二氧戊环	660.1	17.1	102	98.4	62.5

## 2.2 第 10 次循环 EIS 等效电路分析

锂的活性非常高,会与大多数有机溶剂反应。像其与电解液反应生成 SEI 膜一样,锂也会与预处理液反应生成一层表面膜。放电过程中锂的溶解会破坏电极表面 SEI 膜的结构<sup>[10]</sup>,故可以通过不同放电电压下的电化学阻抗谱来研究 SEI 膜的稳定性及其阻抗变化情况。从电池性能研究中可

知,在进行到第 10 次循环时电池已经达到了性能稳定的状态,此时电极表面状态也基本稳定,因此,选择第 10 次循环来研究电极表面膜在放电过程中的变化情况。图 2 给出了锂负极无处理和用 1,3-二氧戊环处理后的电池在第 10 次循环时不同放电电压(4.2,3.9,3.6,2.7 V)下的交流阻抗 Nyquist 图。

### 1.5 电化学阻抗谱测试

采用德国 ZAHNER IM6e 电化学综合测试系统对 Li-LiCoO<sub>2</sub> 钮扣电池进行 EIS 测试。为了研究循环过程以及放电过程中锂负极界面阻抗的变化,选择对循环到第 10 次和第 70 次的电池在 4 种放电电压(4.2,3.9,3.6,2.7 V)下进行 EIS 测试,测试时电池处于开路状态,研究电极为锂负极,辅助和参比电极为  $\text{LiCoO}_2$  正极,测试频率范围为 20 mHz ~ 1 MHz,微扰电压为 5 mV,测试室温为(24 ± 2) °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环性能及放电性能比较

可逆容量、负极利用率、循环寿命、循环效率及品质因数<sup>[9]</sup>是衡量锂电电极循环性能的重要指标。为了便于比较,用首次放电容量作为电池的可逆容量并进行利用率计算,表 1 给出了各种电池的可逆容量、利用率、以及在放电深度为 80% (放电容量超过首次放电容量的 80%,80DOD%) 时的循环寿命、循环效率、品质因数对比。可见处理后可逆容量和利用率明显增加,循环性能也得到了很大提高。而且放电曲线测试表明(图 1),处理后放电平台电压比无处理的电池增加了约 100 mV,达到 3.8 V 以上,可见处理后生成的 SEI 膜阻抗减小,极化降低,改善了电池放电性能。

知,在进行到第 10 次循环时电池已经达到了性能稳定的状态,此时电极表面状态也基本稳定,因此,选择第 10 次循环来研究电极表面膜在放电过程中的变化情况。图 2 给出了锂负极无处理和用 1,3-二氧戊环处理后的电池在第 10 次循环时不同放电电压(4.2,3.9,3.6,2.7 V)下的交流阻抗 Nyquist 图。

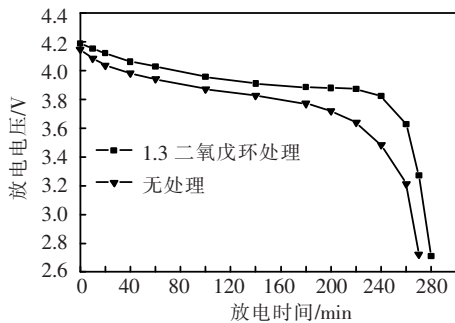


图 1 两种电池第 15 次循环的放电曲线比较

针对此图形特点,从电极过程入手分析,提出了图 3 所示等效电路. 图中  $R_s$  为溶液电阻,  $R_r$  为正极反应电阻,  $C_{dp}$  为正极双层电容,  $Z_{wp}$  为正极 Warburg 扩散阻抗,  $R_{ct}$  为锂负极电荷传递电阻,  $Z_{wn}$  为锂负极 Warburg 扩散阻抗,  $R_b$  为锂负极表面膜电阻,  $C_{dn}$  为锂负极基体与表面膜间电容,  $C_g$  为锂负极几何电容.

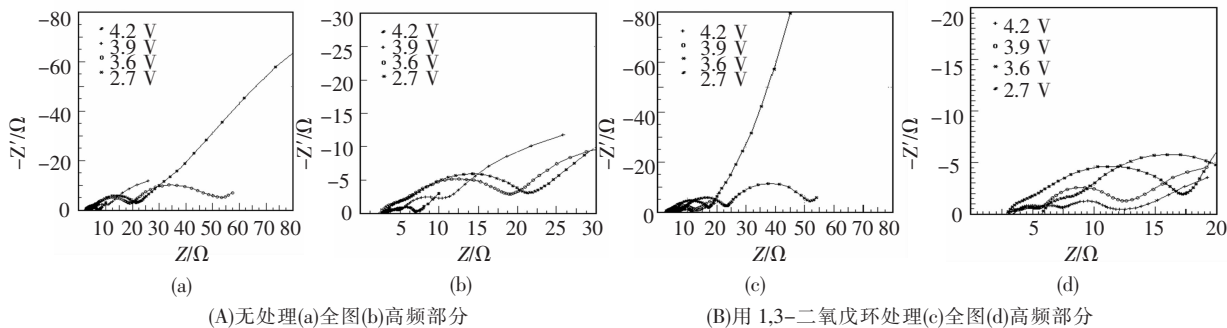


图 2 钮扣电池第 10 次循环 Nyquist 图

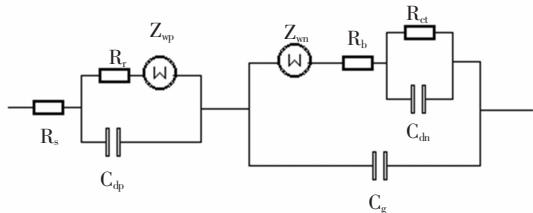


图 3 电池模拟等效电路

此等效电路通过以下分析得出. 首先正极电极过程、负极电极过程及溶液离子导电过程为相继进行过程,故 3 部分串联. 溶液离子导电过程表现为电阻  $R_s$ . 正极过程中,反应电阻  $R_r$  与反映传

质过程特征的 Warburg 扩散阻抗串联,双层充电与前二者平行进行,故  $C_{dp}$  并联. 在负极过程中,由于锂表面生成 SEI 膜,故有表面膜阻抗  $R_b$ , 然后有相继进行的反映传质过程特征的 Warburg 扩散阻抗  $Z_w$ , 而电荷传递过程和基体与表面膜间双层充电过程平行进行,故  $R_{ct}$  与  $C_{dn}$  并联,几何电容  $C_g$  是整个负极与溶液相界面间的性质,与上述几个过程并联. 为了检验此等效电路的合理性,用 Thales 2.02 电化学分析软件,采用非线性最小二乘法进行了曲线拟合,取得了较满意的结果. 图 4 给出了 Nyquist 图的拟合效果曲线.

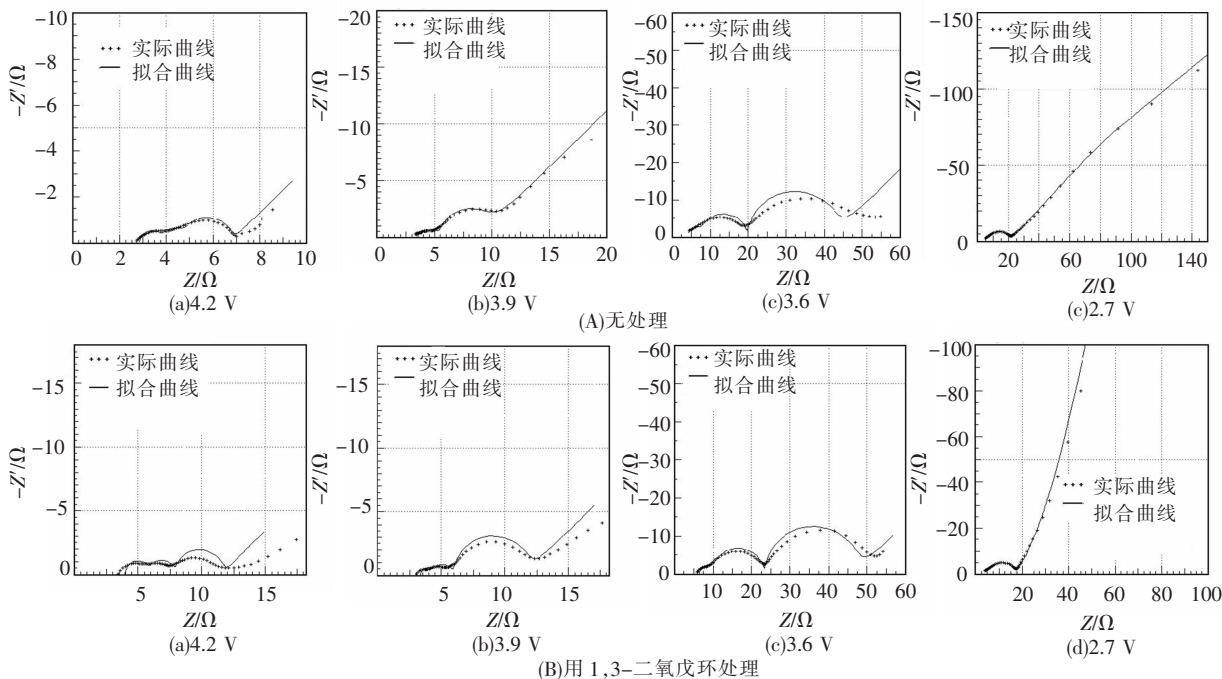


图 4 Nyquist 图的拟合效果曲线

根据拟合结果,在放电过程中,溶液电阻 $R_s$ 基本保持不变,正极反应电阻 $R_r$ 也变化较小,而锂表面膜阻抗 $R_b$ 和电荷传递电阻 $R_{ct}$ 变化却很显著,表 2 给出了两种电池 $R_b$ 和 $R_{ct}$ 的变化.因电池电压为 2.7 V 时已经放电完毕,电解液中电极表面附近的锂离子浓度很小,在中频交流信号下,其扩散速度已经跟不上由交流信号引起的电极过程的反应速度,出现浓度极化,故此时无法从 Nyquist 图中明确分析负极各部分阻抗的变化,所以,表中只给出了电压为 4.2, 3.9, 3.6 V 3 种状态下的 $R_b$ 和 $R_{ct}$ 的变化.

表 2 两种电池  $R_b$  和  $R_{ct}$  的变化

放电电压 状态/V	无处理		二氧戊环处理	
	$R_b/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$R_b/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$
4.2	1.156	1.736	2.074	3.577
3.9	1.199	7.494	2.072	7.555
3.6	15.96	35.27	11.84	25.54

在 4.2 V 下是刚充满电时的状态,从表 2 可以看出,使用 1,3-二氧戊环处理后,表面膜阻抗 $R_b$ 略有增加.但在放电过程中, $R_b$ 的增加速度却比无处理电池要小,在 3.9 V 时基本没有变化,在 3.6 V 时只比 4.2 V 时增加了 9.77  $\Omega$ ,而无处理电池却增加了 14.8  $\Omega$ .而且在 3.6 V 时的 $R_b$ 明显小于无处理电池.放电过程中 $R_b$ 增加是因为锂的溶解会破坏表面 SEI 膜的结构,这说明用 1,3-二氧戊环处理后 SEI 膜的结构稳定性增强了,所以,放电过程中阻抗变化小.电荷传递电阻 $R_{ct}$ 也是如此,在 3.6 V 时比无处理电池低了近 10  $\Omega$ .电荷传递电阻反映了锂离子在电极基体与表面膜两相间进行电子转移的难易程度,可见 1,3-二氧戊环处理后生成的 SEI 膜与锂基体的界面相容性更好,使电子转移更容易进行,这就是图 1 所示的放电曲线极化减小的原因.

2.3 第 70 次循环 EIS 等效电路分析

为了研究表面膜的转化,又做了用 1,3-二氧戊环处理的钮扣电池在第 70 次循环时不同放电状态下的 Nyquist 图,见图 5.可以看出,此时的 Nyquist 图已经变为两个连接非常紧密的半圆,是典型的电阻与电容并联曲线,认为是由于此时 SEI 膜的厚度已经很大,锂离子的沉积基本上不会再进入 SEI 膜内的金属锂基体上,故等效电路中基体与表面膜间双层电容 $C_{dl}$ 应该去掉.按此等效电路取得了很好的拟合效果,见图 6.

根据拟合数据,放电过程中 $R_s$ 、 $R_r$ 基本不变.由于此时等效电路中锂负极表面膜阻抗 $R_b$ 与电荷传递电阻 $R_{ct}$ 串联,故无法单独区分其数值,只能得到二者之和,用 $R_{bct}$ 来表示.表 3 给出了不同放电态下 $R_{bct}$ 的变化情况,可见此时各放电电压下的 $R_{bct}$ 比第 10 次循环时均增加了 5 倍以上;而且在 3.9 V 时已经比 4.2 V 增大 23.7  $\Omega$ ,显然在放电过程中阻抗的增加速度比第 10 次循环更大.另外,由图 5 可看出阻抗谱图在低频下基本不出现扩散控制的特征.说明在第 70 次循环时不但表面膜电阻已经非常大,使锂离子在其中的迁移阻力增大;而且锂离子的电荷传递电阻也增大,使电极极化增加,性能下降.放电曲线测试表明,此时的放电平台已经降到 3.4 V 左右,证明了上述观点.

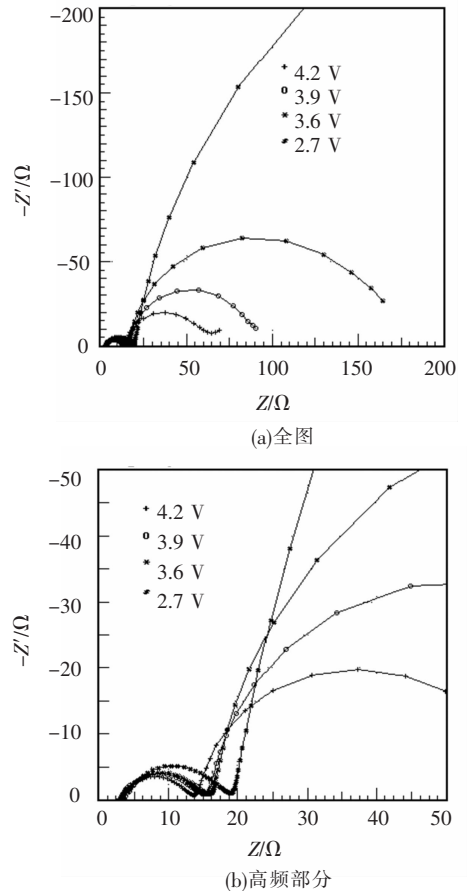


图 5 处理后电池第 70 次循环 Nyquist 图

表 3 第 70 次循环电池  $R_{bct}$  的变化

放电电压状态/V	$R_{bct}/\Omega$
4.2	37.33
3.9	61.05
3.6	149.1

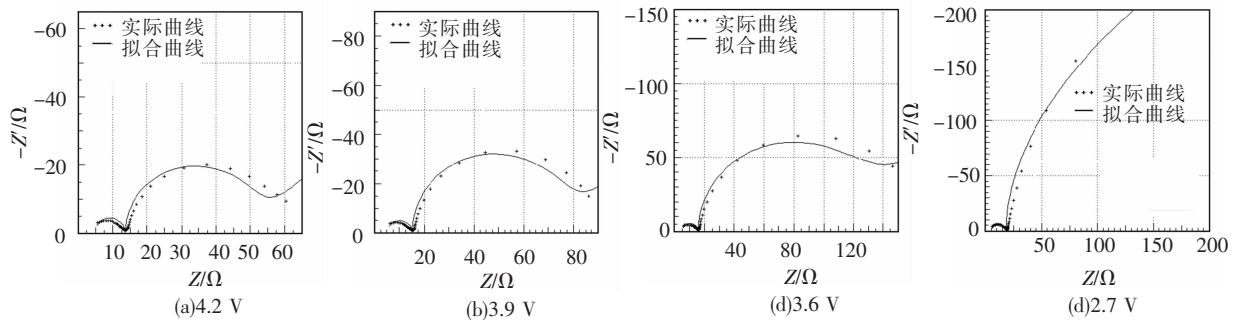


图 6 Nyquist 图的拟合效果曲线

### 3 结 论

1) 锂负极表面膜电阻  $R_b$  和电荷传递电阻  $R_{ct}$  在放电过程中逐渐增大. 用 1,3-二氧戊环进行表面预处理后,  $R_b$  和  $R_{ct}$  在放电过程中的增大速度比无处理电池要小, 且在 3.6 V 时的电阻值更小, 说明处理后生成的表面膜不但结构更稳定, 而且与锂基体的界面相容性更好, 使电子转移更容易进行.

2) 在循环过程中, 锂负极的  $R_b$  和  $R_{ct}$  逐渐增大, 导致锂离子在 SEI 膜中的迁移阻力增大, 电子转移阻力也增大, 从而使电极性能下降.

### 参考文献:

- [1] AURBACH D, ZINIGRAD E, GOFER Y, *et al.* A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3/4): 405-416.
- [2] COHEN Y S, COHEN Y, AURBACH D. Micromorphological studies of lithium electrodes in alkyl carbonate solutions using atomic force microscopy [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 12282-12291.
- [3] 孔令波, 詹晖, 李亚娟, 等. 现场电聚合法制备锂二次聚合物电池的研究 [J]. *化学学报*, 2008, 66(6): 621-626.
- [4] ZHANG Z X, ZHOU H Y, YANG L, *et al.* Asymmetri-

- cal dicationic ionic liquids based on both imidazolium and aliphatic ammonium as potential electrolyte additives applied to lithium secondary batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 4833-4838.
- [5] MORI M, NARUOKA Y, NAI K. Modification of the lithium metal surface by nonionic polyether surfactants: Quartz crystal microbalance studies [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(7): 2340-2348.
- [6] RIBES A T, BEAUNIER P, WOLLMANN P, *et al.* Correlation between cycling efficiency and surface morphology of electrodeposited lithium; Effect of fluorinated surface active additives [J]. *J Power Sources*, 1996, 58: 189-195.
- [7] KIM J S, YOON W Y, YI K Y, *et al.* The dissolution and deposition behavior in lithium powder electrode [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2): 620-624.
- [8] 高鹏, 朱永明, 张翠芬, 等. 用 1,3-二氧戊环进行锂电极表面改性的研究 [J]. *电池工业*, 2009, 14(3): 169-172.
- [9] 吴宇平, 万春荣, 姜长印. 锂离子二次电池 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 251-255.
- [10] YAMAKI J, TOBISHIMA S, HAYASHI K, *et al.* A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte [J]. *J Power Sources*, 1998, 74: 219-227.

(编辑 刘 彤)