

# 锂/聚合物电解质电化学固/固界面的研究<sup>\*</sup>

程 琥 李 涛 杨 勇<sup>\*\*</sup>

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘 要** 综述了聚合物锂电池中锂/聚合物电解质电化学固/固界面的研究进展。通过与锂/液体电解质体系进行比较,简要介绍了在锂/聚合物电解质界面上发生的电化学反应、锂钝化层形成及其对界面反应的影响,并侧重讨论了传统电化学方法和谱学方法,特别是现场分析技术在电化学固/固界面研究中的应用。总结了锂/聚合物电解质界面的几种不同改善途径。

**关键词** 聚合物锂电池 聚合物电解质 锂电极 界面

中图分类号: O646.5; TM911 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2006)05-0542-08

## Progress in the Study of Solid/Solid Interface between Lithium Electrode and Polymer Electrolytes in Lithium Polymer Batteries

Cheng Hu Li Tao Yang Yong<sup>\*\*</sup>

(State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Recent advance in the research of solid/solid interface between lithium electrode and polymer electrolytes (PE) in lithium polymer batteries is reviewed. Compared with Li/nonaqueous systems, the electrochemical reaction at the Li/PE interface and the influence of passivation layer on the electrochemical reaction are briefly introduced. The applications of different sophisticated electrochemical methods and spectroscopic methods, especially the *in situ* analysis techniques in Li/PE solid/solid system are discussed. In addition, different approaches for improving Li/PE interface include surface modifications of Li-metal in the literature are also summarized.

**Key words** lithium polymer batteries; polymer electrolytes; lithium electrode; interface

### 1 引 言

聚合物锂电池由于具有能量密度大、循环寿命长、安全性能高以及质轻薄型化等优点,引起人们的极大兴趣和广泛重视。许多国家都将聚合物锂电池列入国家研究项目。目前,聚合物锂电池不仅涉及到各种小型电子器件方面的应用,而且在未来的电动汽车上也有很好的应用前景。聚合物锂电池主要由锂负极、正极材料以及聚合物电解质构成,核心部分为聚合物电解质。自从 Wright<sup>[1]</sup> 的开创性工作到 Armand<sup>[2]</sup> 提出聚合物电解质可作为锂电池的电解质材料以来,人们的研究工作主要集中在如何提高离

子电导率、电化学稳定窗口和机械性能等方面。广义上讲,能够实际应用的聚合物电解质必须拥有足够宽的电化学稳定窗口(0—5V),且室温下的离子电导率达到  $\sim 10^{-3}$  S/cm。目前基本能够满足该要求的仅有由 Angell<sup>[3]</sup> 首次提出的“polymer in salt”型全固态聚合物电解质和凝胶型聚合物电解质,前两年已少量投入市场的聚合物锂电池所用的多孔型聚合物电解质就属于后者。但是,在聚合物锂电池达到广泛的商业化生产之前,还有一些关键性的基础问题尚待解决,其中最主要的问题之一就是如何改善锂电极与聚合物电解质之间的界面相容性。

锂电极与聚合物电解质的界面性能,包括界面

收稿: 2005 年 5 月, 收修改稿: 2005 年 7 月

\* 国家自然科学基金项目 (No. 20473068, 29925310) 和教育部霍英东优秀青年教师基金项目资助

\*\* 通讯联系人 e-mail: yyang@xmu.edu.cn

电荷迁移反应、锂电极表面钝化膜形成与转化等过程,不仅对聚合物锂电池循环寿命有着重要影响,而且在很大程度上还限制其充放电效率。因此,加深对这些界面现象的了解不仅有助于确定锂电极/聚合物电解质界面反应可能的机理及其控制因素,而且还可以从理论上指导有关改善电池性能的实验方法研究。

本文综述了近年来有关锂电极与聚合物电解质界面的研究进展,主要讨论有关锂电极界面反应动力学和固体电解质界面膜形成尤其在聚合物电解质体系中的特点,并结合有关的研究体系,总结及评述现场光谱电化学在固/固界面体系研究中的应用。

## 2 Li/非水溶液电解液体系

早期,人们采用电化学方法<sup>[4,5]</sup>、电子显微镜<sup>[6,7]</sup>和各种谱学方法<sup>[6,8-11]</sup>对锂/非水溶液电解液体系进行了详细的研究,已经形成一定共识。锂电极会与电解液中的有机溶剂(如乙烯碳酸酯 EC、丙烯碳酸酯 PC、碳酸二甲酯 DMC)、盐阴离子(如  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ )及微量杂质(如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ )等发生反应,在锂电极表面形成数纳米厚的钝化层,对电子绝缘但允许锂离子通过。它的组成、结构、致密性与稳定性在很大程度上由锂电极的表面特性和电解液的性质(溶剂或锂盐种类)决定,同时也受到温度及电化学实验条件的影响。图 1 以  $\text{LiBF}_4$  为例,描述了在非水溶液电解质中锂电极表面反应过程<sup>[11]</sup>。

从已有的实验结果看,钝化膜是由多种物质组成的混合物,其中大部分为无机化合物,它们是离子良导体,但其结构并不均匀,靠近锂金属的一侧是紧密层,靠近溶液的一侧是多孔层。这层钝化膜对电池性能起着非常重要的作用:一方面增加了首次充放电不可逆容量,降低了充放电效率;另一方面阻止了锂电极的进一步钝化,提高了循环性能。在此基础上,人们提出了几种模型,包括固体电解质界面相(SEI)模型<sup>[12]</sup>、聚合物电解质界面相(PEI)模型<sup>[13]</sup>、固体聚合物层(SPL)模型<sup>[14]</sup>以及紧密双层(CSL)模型<sup>[14]</sup>。其中 Peled<sup>[11]</sup>提出的 SEI 模型在解释电极界面钝化膜现象,特别是在解释碳负极时得到较为广泛的认同和应用。

## 3 Li/聚合物电解质体系

随着大量聚合物电解质体系的研究与发展,人们对锂/聚合物电解质体系进行了不少研究,对锂/

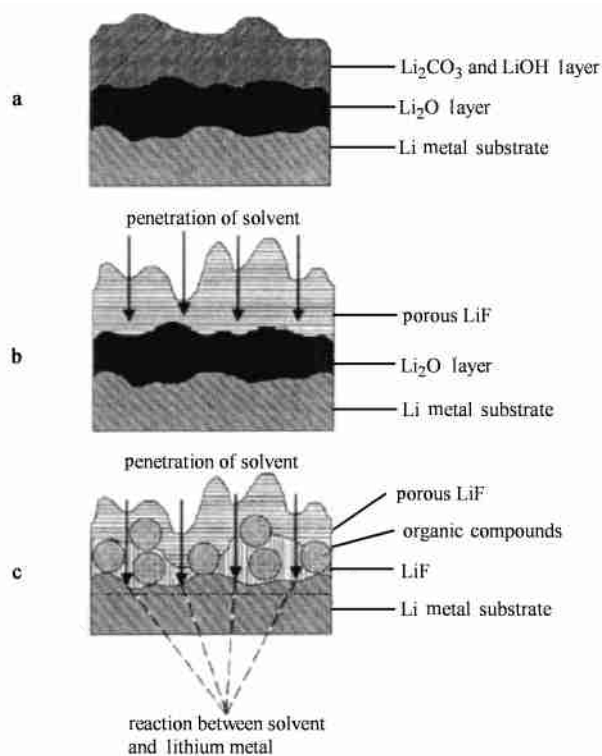


图 1 锂电极在含有  $\text{LiBF}_4$  的非水电解质中表面反应过程示意图:(a) 初始表面膜;(b) 初始表面膜与 HF 的酸性反应;(c) 溶剂渗透与锂电极的直接反应<sup>[11]</sup>

Fig. 1 Schematic illustrations of the reaction process of lithium electrode in nonaqueous electrolyte containing  $\text{LiBF}_4$ : (a) native film; (b) acid-base reaction of elements consisting native film and HF involved in electrolyte; (c) penetration of solvent and direct reaction of solvent with lithium<sup>[11]</sup>

聚合物电解质界面钝化膜的认识也逐步深化。与液体电解液不同的是,锂/聚合物电解质涉及到的是固/固界面,锂电极不能与聚合物电解质充分接触,因此界面形成的钝化膜无论在组成、结构、形貌、均匀性、致密性和稳定性上与非水溶液电解液体系均有所不同。对于凝胶型和全固态聚合物电解质而言,由于前者含有较多的液体增塑剂,其界面钝化膜性质比较接近于液体电解液体系。但是,无论哪种聚合物电解质体系,对它与锂的界面进行研究都相当困难。其主要原因在于:实际获得的锂/聚合物电解质界面一般不稳定,同一体系的界面实验重现性差,造成不同实验室得到的结果不太一致,解释起来比较困难;其次,光谱技术很难对该界面进行直接测量,尤其做到现场检测更加困难。虽然已有少数工作进行了这方面的测试,不过其测试结果均处于初步阶段,仍有许多工作要做。

### 3.1 Li/聚合物电解质界面的电化学研究

电化学方法是研究界面电化学反应和钝化膜形成的最基本的研究方法,其中直流极化与交流阻抗是最常用的实验技术。在锂/聚合物电解质界面研究中,锂的沉积-溶出过程是最基本的电极反应,人们主要从电化学实验中获得的电极电化学参数来推测界面电化学反应及钝化膜的特征。

### 3.1.1 直流极化研究

Sequeira 和 Hooper<sup>[15]</sup>早在 1983 年就采用直流极化方法研究了在  $\text{PEO}_x$  ( $4 < x < 16$ )- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  聚合物电解质中锂沉积过程动力学。他们在低于电化学稳定窗口条件下,对  $\text{Li}/\text{PEO}_x\text{-LiCF}_3\text{SO}_3/\text{Ni}$  施加不同的极化电位,利用 Butler-Volmer 方程进行分析。

$$i = i_0 (e^{-F/RT} - e^{(1-\alpha)F/RT})$$

式中  $\eta$  是对应于电流密度  $i$  的电极过电位,  $\alpha$  是对称因子,  $i_0$  是交换电流密度。在低电位下,方程可简化成:

$$i = i_0 F / RT \text{ 或 } i_0 = RT / FR_{ct}$$

式中  $R_{ct}$  是电荷传递阻抗。实验表明,低电位下锂电极行为是可逆的,而高电位下阳极和阴极曲线不一致。但是,由于作者没有考虑锂电极表面的钝化,因而导致一些结论让人费解,如从交换电流密度与锂盐浓度曲线上得到的对称因子为负值,而高电位极化数据却表明对称因子为正值。

Munichandraiah<sup>[16]</sup>对  $\text{Li}/\text{PEO}_8\text{-LiBF}_4/\text{Li}$  对称电池进行了直流极化研究,令人感兴趣的是对称电池测量电位的波动在  $\pm 0.02\text{mV}$  以内。通常在液体电解质中,开路或恒电流测量条件下,钝化金属的电位波动均在  $10\text{mV}$  附近。因此可以认为锂电极表面没有钝化膜,且反应是均一发生在整个锂电极表面上,这样测得  $80^\circ\text{C}$  下  $\text{PEO}_8\text{-LiBF}_4$  在锂沉积过程的交换电流密度大约为  $0.55\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。但是,实际上钝化膜的形成直接导致了锂电极表面电化学活性位的减少,因此体系实际交换电流密度比测量值要更大。

此外, Xu 和 Farrington<sup>[17]</sup>、Christie 和 Vincent<sup>[18]</sup>也采用类似方法研究了聚合物电解质中锂沉积-溶出反应,研究结果均表明锂电极表面钝化膜的存在,但是他们都没有对锂钝化膜的形成进行深入研究。

### 3.1.2 交流阻抗研究

Fauteux<sup>[19]</sup>采用电化学交流阻抗谱技术,对  $\text{Li}/\text{PEO}_x\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$  的界面阻抗进行了细致的研究。实验表明,较低温度下的 Nyquist 图包括两个半圆:高频半圆属于膜本体电阻,低频半圆属于  $\text{Li}/\text{SPE}$  界面阻抗。计算得到锂盐浓度较低时,活化能为

$0.65\text{eV}$ , 锂盐浓度较高时,活化能为  $0.78\text{eV}$ 。他们认为锂/聚合物电解质的界面阻抗会随时间的增加而增大,并且阻抗增加的速度在高温下更快。对于单相非晶态聚合物电解质,其钝化膜中离子传导的表观活化能与盐浓度成比例增加。相反,在多相聚合物电解质体系中,其表观活化能受其共存相中盐浓度的限制。通过向聚合物中添加液体增塑剂能够大大提高高温离子电导率,但是降低了电极可逆性和循环寿命。

Xu 等<sup>[20]</sup>测量获得的交流阻抗谱也是包括两个半圆,与阻塞电极/聚合物电解质界面的阻抗行为完全不同,证明了锂电极表面钝化膜对其电化学性能有较大影响。钝化膜的生长不仅决定着锂/聚合物电解质界面的行为,而且影响着临近聚合物电解质的性质。Sloop 和 Lerner<sup>[21]</sup>采用交联聚合物也做了类似的界面研究。

大量的研究结果表明<sup>[19-22]</sup>,锂金属与聚合物电解质接触后,表面钝化膜电阻会随时间延长而逐渐增大,直至超过聚合物本体电阻。与液体电解质不同,由于锂电极表面的不均匀性以及聚合物电解质的物理刚性,研究中还必须考虑锂电极与聚合物电解质的润湿性和接触问题。Peled 等<sup>[23]</sup>在结合前人研究工作以及考虑界面接触问题的基础上,提出了锂/聚合物电解质界面 SEI 膜形成的模型以及相应的等效电路,如图 2 所示。模型中引入接触分数来表示界面有效接触面积,主要受温度、堆积压力、聚合物电解质制备过程以及锂电极表面形貌等的影响。

交流阻抗技术已经被广泛用在锂/聚合物电解质界面研究中,但是大多数的阻抗谱图都是在稳态条件下获得的,有关界面的现场动态阻抗信息几乎没有。相对而言,电化学现场谱学技术则可较易获得锂/聚合物电解质界面组成和结构随时间变化的信息。

### 3.2 Li/聚合物电解质界面的谱学研究

传统电化学方法获得的信息通常是界面反应的统计平均信息,而谱学方法可以从微观分子水平获得界面信息,尤其是现场光谱方法更可以检测界面组成、反应中间产物、跟踪反应历程及研究分子界面吸附。因此,对电极/电解质界面性质进行现场谱学研究一直得到人们的重视。早在 20 世纪 80 年代初期, Bewick 等<sup>[24,25]</sup>就已经将红外光谱成功用于现场观测固/液界面的电化学过程。但是,对于锂/聚合物电解质固/固界面体系,受到光谱技术限制,

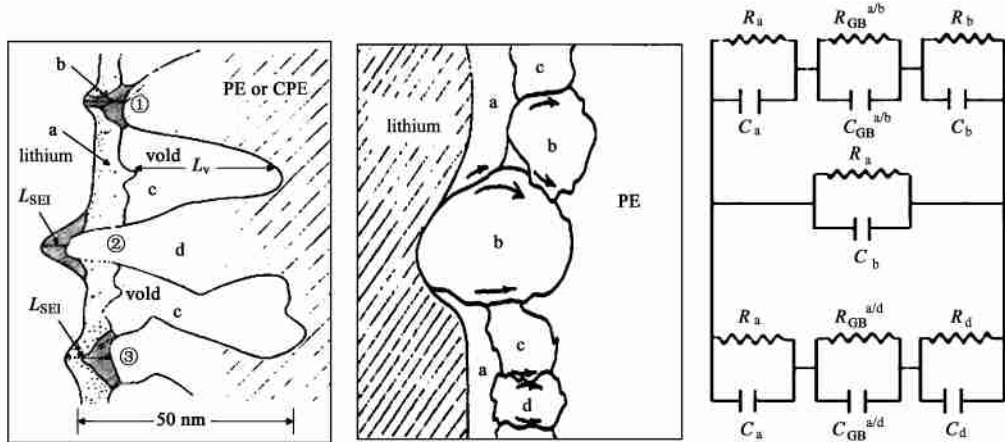


图 2 Li/PE 界面模型与等效电路图 (1) 左图为 Li/PE 界面示意图 (a) 初始表面膜, (b) 新生成的 SEI 膜, (c) 空位, (d) PE 或 CPE,  $L_{SEI}$ : SEI 膜厚; (2) 中间图为 SEI 膜局部示意图 (a) 初始表面膜, (b) LiCl 或 LiF, (c) 非导电聚合物, (d)  $Li_2CO_3$  或  $Li_2CO_3-R$ ; (3) 右图为 SEI 膜简化的等效电路, GB: 晶界;  $R_{a(b,c,d)}$ 、 $C_{a(b,c,d)}$ : 各粒子电阻与电容;  $R_{GB}^{a/b}$ 、 $R_{GB}^{a/d}$ : 电荷传递电阻;  $C_{GB}^{a/b}$ 、 $C_{GB}^{a/d}$ : 界面电容<sup>[40]</sup>

Fig. 2 Schematic illustrations of the Li/PE interface and its equivalent circuit. (1) Left figures show schematic illustrations of the Li/PE interface. (a) native film, (b) freshly formed SEI, (c) void, (d) PE or CPE,  $L_{SEI}$  = SEI height; (2) Central figures show schematic illustrations of a small segment of the SEI. (a) native film, (b) LiCl or LiF, (c) non-conducting polymer, (d)  $Li_2CO_3$  or  $Li_2CO_3-R$ ; (3) Right figures show a simplified equivalent circuit for the Li/PE interface. GB: grain boundaries,  $R_{a(b,c,d)}$ 、 $C_{a(b,c,d)}$ : resistance and capacitance of each particles,  $R_{GB}^{a/b}$ 、 $R_{GB}^{a/d}$ : charge transfer resistance of specific interfaces,  $C_{GB}^{a/b}$ 、 $C_{GB}^{a/d}$ : grain boundaries capacitance<sup>[40]</sup>

建立有效的现场光谱测量装置比较困难, 因此文献中关于现场光谱技术在该体系的应用比较少见。

### 3.2.1 红外光谱研究

Scherson<sup>[26,27]</sup> 小组使用现场衰减全反射-傅里叶变换红外光谱技术 (ATR-FTIR) 研究了 Li/PEO-LiClO<sub>4</sub> 聚合物电解质固/固界面, 考察了锂金属与聚合物电解质的可能分解产物。实验成功的关键在于设计并构造了密封、可控温的光谱电化学电解池。如图 3 所示, 在高度均匀的电流分布下将锂通过电化学实验沉积到 ATR 内反射元件 Ge 晶体表面金膜上, 可以获得纯粹的 Li/PEO-LiClO<sub>4</sub> 界面。通过比较

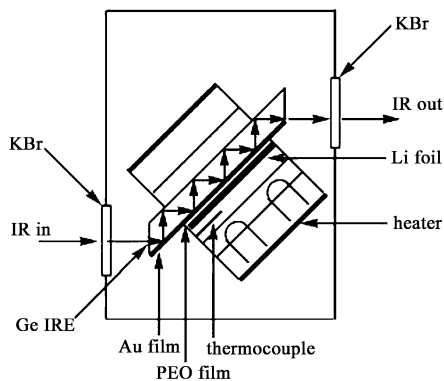


图 3 现场 ATR-FTIR 光谱电解池示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the spectroelectrochemical cell for *in situ* ATR-FTIR

锂金属沉积-溶出前后的 ATR-FTIR 谱图可以获得一些谱峰变化特征, 这些特征与锂金属和 PEO、盐阴离子以及体系中可能的杂质如水、氧气和二氧化碳等反应产物有关。结果表明, 伴随着循环伏安正向、负向扫描的进行, 属于 PEO 和  $ClO_4^-$  的红外吸收峰强度发生相应的增加或降低。他们认为这种效应可能是由于在外加电位条件下, 聚合物电解质为了保持电中性, 由工作电极附近各物种扩散富集, 导致其有效密度的暂时变化引起的。此外, 在负向扫描中于  $1590\text{cm}^{-1}$  处出现不可逆的吸收峰, 可能与锂金属和聚合物电解质或杂质的反应有关。

Chusid 等<sup>[28]</sup> 采用现场 FTIR 光谱技术研究了锂电极与聚合物电解质界面。他们引入单光束内反射 (SIR) 模型构造了红外光谱电化学电解池, 如图 4 所

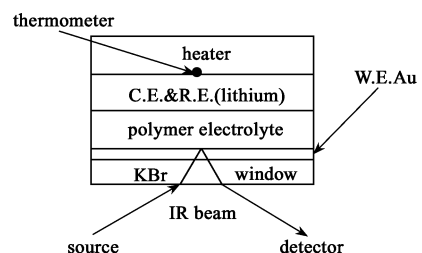


图 4 现场 FTIR 光谱电解池示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the spectroelectrochemical cell for *in situ* FTIR

示。由于红外光具有一定的穿透深度,可以穿过金属溅射层入射到聚合物界面,被界面物种吸收,通过对比开路下与锂沉积后的 SIR 模型的红外谱图,可以获得部分界面信息。他们考察了 PVDF + HFP/EC/PC/LiClO<sub>4</sub> 凝胶型聚合物电解质以及 P(EO/MEEGE)/LiX(X=LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 全固态聚合物电解质两种体系。结果表明,在凝胶体系中锂电极表面化学物种主要是 ROCO<sub>2</sub>Li,而后者对

表 1 Li/PE 界面钝化膜的红外光谱研究

Table 1 FTIR study of the passivating film in the Li/PE interface

polymer electrolytes	infrared peaks	reaction products
PVDF-HFP/EC/PC/LiClO <sub>4</sub> <sup>[28]</sup>	~ 1 620, 1 550, 1 300, 1 200 → 1 100, 830cm <sup>-1</sup> ~ 1 100cm <sup>-1</sup>	ROCO <sub>2</sub> Li (reduction product of EC and PC) LiClO <sub>4</sub> (reduction product of ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
P(EO/MEEGE)/LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[28]</sup>	1 330, 1 230, 1 180, 1 050, 620cm <sup>-1</sup>	Li <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (relate to salt reduction products)
PEO-LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> <sup>[39]</sup>	1 160cm <sup>-1</sup> C—F(HCF <sub>3</sub> ); 1 260, 1 045cm <sup>-1</sup> =C—O—C—; 1 010, 790cm <sup>-1</sup> Li—O—R, Li—O—R—O—Li; 2 962cm <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub>	LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> + Li(s) 2Li <sup>+</sup> + SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> + Li + PEO HCF <sub>3</sub> , =C—O—C—, Li—O—R
PEO-LiClO <sub>4</sub> <sup>[26]</sup>	~ 1 100, 960cm <sup>-1</sup> (intensity change)	migration of ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> into the bulk electrolyte
PVDF-HFP/EC/DEC/LiPF <sub>6</sub> <sup>[29]</sup>	1 705, 1 567, 1 315, 1 188, 906, 823cm <sup>-1</sup> 1 522, 1 428, 867cm <sup>-1</sup>	ROCO <sub>2</sub> Li, ROLi (reduction products of EC and PC) Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (reaction product between ROCO <sub>2</sub> Li and H <sub>2</sub> O)

近两年来,本实验小组在这方面也开展了一些初步工作<sup>[30]</sup>。同样利用类似于图 4 的光谱电化学装置,采用显微反射红外光谱技术研究了锂金属与凝胶聚合物电解质(PAN/DMF/LiClO<sub>4</sub>) 在电场下的界面行为,发现小分子 DMF 在电场作用下会向电解质膜/电极界面移动,使锂电极更容易发生钝化,这可能是电解池在充放电过程中界面阻抗迅速增大的主要原因之一。此外,我们工作的独特之处在于利用显微技术,可以有目的地选择电极上某一微区进行 FTIR 分析,从显微图像上可以直观地观察到锂沉积-溶出过程中聚合物电解质界面上外观形态的变化。

总之,FTIR 光谱技术是原位分析界面电化学反应的最有效的工具之一,前人已经用原位、非原位 FTIR 对锂电极与各种聚合物电解质体系的界面反应进行了广泛的研究。FTIR 用于研究 Li 电极/聚合物电解质界面反应具有一定优越性,这是因为利用 FTIR 光谱能够对各种产物上官能团进行直接指认和确定各种键的类型,而且不会对锂电极表面造成破坏,因此它使人们能够推测在这些电极上发生的主要界面反应。它的不足之处是不能提供一些红外活性较弱的锂盐如卤化锂的信息。

### 3.2.2 X 射线光电子能谱(XPS) 研究

锂电极相当稳定,甚至在 60 °C 下红外谱图基本没有变化。

复旦大学江志裕小组<sup>[29]</sup>对锂/(PVDF-HFP/EC/DEC/LiPF<sub>6</sub>) 界面进行现场红外光谱研究。结果表明,首次充电过程中锂表面膜中含有 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ROCO<sub>2</sub>Li 等物种,这与 Aurbach 等在液体电解质体系中所作的结论一致。表 1 列举了 Li 与不同 PE 界面红外光谱研究的最新结果。

Watanabe 等<sup>[31]</sup>采用 X 射线光电子能谱技术检测了锂电极在接触聚合物电解质前后表面膜的元素组成。他们将 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (LiTFSI) 和 LiBF<sub>4</sub> 两种锂盐的聚合物电解质在 60 °C 下接触锂电极达 1 个月后进行 XPS 分析。结果表明,锂金属原有的表面膜由两层组成,外层是由 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LiOH 组成,内层主要为 Li<sub>2</sub>O;接触 LiTFSI 体系后,由于 HF 浓度较低和 TFSI<sup>-</sup> 在界面上的吸附,在外表面形成薄且稳定的界面层;而接触 LiBF<sub>4</sub> 体系后,由于 HF 浓度较高,导致形成疏松的界面层,如图 5 所示。

对于锂电极/聚合物电解质界面上的 XPS 分析,虽然现在无法做到现场分析,但非现场 XPS 的分析还是能够提供电极表面的元素组成以及表面化合物中元素化合价的信息。它尤其适合于一些红外活性不强的化合物如卤化锂、氧化锂的分析,配合蚀刻技术,还能够提供关于锂电极表面钝化膜的三维结构信息。所获得的信息配合 FTIR 的分析结果,能够对锂电极表面钝化膜的组成进行合理的分析。但是,XPS 有可能破坏和改变覆盖在锂电极表面钝化膜的组成,必须考虑减少 X 射线和离子溅射束可能引起的反应。因此,选择适当的实验条件如减小测量时间,可以最大程度地降低 X 射线对锂电极表面钝化膜的破坏,获得可靠的、可重复的结果。

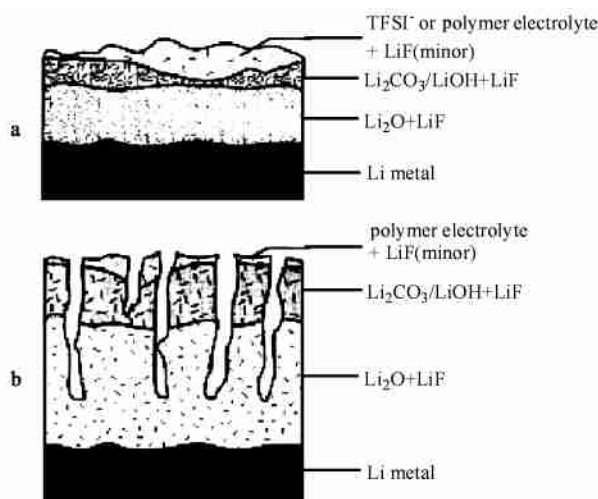


图 5 两种锂盐体系接触锂金属后表面膜的示意图:(a) LiTFSI;(b) LiBF<sub>4</sub><sup>[31]</sup>

Fig. 5 Schematic illustrations for the surface film formed on the lithium after contact with (a) LiTFSI or (b) LiBF<sub>4</sub><sup>[31]</sup>

### 3.2.3 椭圆偏振光谱研究

McLarnon 等<sup>[32]</sup>采用快速扫描、自动补偿椭圆偏振光谱技术并结合传统电化学方法来表征锂电极与聚合物电解质的界面性质。他们设计了电化学现场椭圆偏振光谱用的电解池,基本原理与 Scherson 小组设计的现场红外光谱电解池类似。电解池采用金属栅格对电极,允许偏振光照射到锂电极/聚合物电解质界面,采用环形锂参比电极和圆形锂工作电极。他们对 Li/PEO-LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 界面成功进行了现场椭圆偏振光谱表征。研究表明, Li/PEO-LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 界面钝化膜为紧密界面结构。在电流通过前,钝化膜厚度大约 12nm,主要含有 Li 和 Li<sub>2</sub>O, Li 大于总体积的 60%。在经过 0.4mAh/cm<sup>2</sup> 的单电池放电后,钝化膜厚度达到 37nm,大于 60% 的为 Li<sub>2</sub>O。初步结论不仅揭示了锂电极上钝化层的形成和增长,而且提供了现场证据证实钝化层的性质,这与 Watanabe 等<sup>[31]</sup>的 XPS 研究结果相吻合。

此外,扫描电子显微镜(SEM)<sup>[33]</sup>、原子力显微镜(AFM)<sup>[34,35]</sup>等技术在 Li/PE 固/固界面研究中也得到一些应用,但是目前的工作仅限于非现场观察钝化膜形貌以及锂电极枝晶生长的情况。尽管目前有关锂/聚合物电解质固/固界面研究的文献不多,但是根据上述讨论我们可以得出初步结论:无论哪种类型的聚合物电解质均存在适当的阴离子和微量杂质,会在锂电极表面形成钝化膜。它既可以是紧密的、也可以是多孔的 SEI,还可能是多孔的 PEI。前

者由离子结晶化合物组成,锂离子迁移过程的速度决定步骤与其在这层 SEI 中的迁移有关。后者描述了覆盖一层多孔聚合物膜的锂电极,锂离子迁移反应不仅由电极表面覆盖的 PEI 决定,而且还受通过这层多孔层的扩散过程限制。

### 3.3 Li/聚合物电解质界面的修饰、组装及其调控

为了提高聚合物锂电池中锂金属阳极的循环性能,必须提高锂电极的再充电能力,即必须增加锂金属阳极与聚合物电解质的界面兼容性,意味着在界面上要形成一个稳定的、低阻抗的钝化膜。人们尝试从锂电极和聚合物电解质两方面进行调控以改善界面性能。

#### 3.3.1 从锂电极进行调控

为提高锂电极的再充电能力而对锂本身进行预处理是控制钝化膜性质的有效方法。研究表明,在电解质体系加入 CO<sub>2</sub><sup>[36]</sup> 或 HF<sup>[37]</sup> 会促进锂表面钝化层的形成,同时会抑制枝晶的产生;添加 SnI 和 AlI<sub>3</sub><sup>[38]</sup> 可以改善锂电极的再充电能力。此外,通过对锂金属表面覆盖一层有机化合物以阻止锂电极的再钝化也可以减少钝化膜的形成。Takehara<sup>[39]</sup> 研究表明,在锂金属表面修饰聚合物膜可以改善电极表面电导以提高电池性能。Choi 等<sup>[40]</sup> 通过紫外辐射方法在锂电极表面覆盖一层薄的聚合物保护层。结果表明,对称电池中有保护层的锂电极的界面阻抗增加幅度明显小于裸锂电极。Sotomura 等<sup>[41]</sup> 采用电化学预处理的方法也获得较好的界面性能。

#### 3.3.2 从聚合物电解质进行调控

此外,人们也采用对聚合物电解质表面进行修饰以达到改善界面性能的目的。对聚合物电解质表面进行修饰有着明显的优点;其一,比起活泼的锂金属表面,聚合物电解质表面更容易进行修饰。其二,由于修饰中可以设计或选用多种功能基团,使得聚合物电解质表面具有多种人为设计的化学特性。Teeter 小组<sup>[34,35,42,43]</sup> 在这方面做了不少的工作。他们将 PEO 基聚合物电解质表面吸附上各种形式的自组装单分子层(SAM),通过吸附前后的 ATR-FTIR 谱图及表面张力值确定表面分子层结构,采用交流阻抗技术对吸附前后的界面稳定性进行了表征,结果如表 2 所示。可以看到当吸附分子层不含有类似 PEO 链结构时,不能对界面起到稳定作用。他们认为, SAM 中类似 PEO 链的一端吸附在聚合物电解质表面上,具有聚乙烯结构或其它结构的一端像尾巴一样整齐排列在外面,这样可以有效防止锂电极与聚合物电解质的直接接触,减少钝化膜的形成,从而

改善电池性能。

表 2 界面吸附/修饰化合物及其对 Li/PE 界面稳定作用总结一览表<sup>[34,35,42,43]</sup>

Table 2 Compounds adsorbed in Li/PE interface and their ability to stabilize the Li/PE interface

chemical formula	ability to stabilize lithium/polymer interface
$\text{H}(\text{CH}_2)_{32}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	yes
$\text{H}(\text{CH}_2)_{32}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$	yes
$\text{H}(\text{CH}_2)_{40}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	yes
$\text{H}(\text{CH}_2)_{40}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{13}\text{H}$	yes
$\text{H}(\text{CH}_2)_{50}\text{OH}$	no
$\text{H}(\text{CH}_2)_{77}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	no
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\left(\text{Si}-\overset{\text{CH}_3}{\text{O}}\right)_{11}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{H}$	yes
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-\text{O}-\left(\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-\text{O}\right)_{8,7}-\left(\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-\text{O}\right)_{3,7}-\text{CH}_3$ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{H}$	yes
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H} \quad x = 9, 10$	yes

此外,聚合物电解质本身的化学性质也是决定其界面性能的重要因素。因此,人们通过添加无机物以及与聚合物共混、共聚、接枝等办法对聚合物电解质进行改性,希望在不降低离子电导率的前提下获得与锂电极良好的界面性能。Lee 等<sup>[44]</sup>制备了 P(AN-co-MMA)/EC/LiPF<sub>6</sub> 聚合物电解质,储存较长时间对称电池表现出相对稳定的界面阻抗。这是因为有机溶剂与聚合物之间相容性的增加,抑制有机溶剂从电解质膜中扩散到锂电极上。Li 等<sup>[45]</sup>通过加入少量 BaTiO<sub>3</sub> 来抑制锂金属与锂盐阴离子的反应,其中 Li/PEO-LiTFSFBaTiO<sub>3</sub> 的界面尤其稳定,80 下储存一段时间以后界面阻抗仍保持 50 以下。

#### 4 结语与展望

综上所述,锂/聚合物电解质固/固界面的性能与锂表面钝化膜的形成及电荷迁移反应有着密切的关系。深刻理解钝化膜的结构组成、形成机理以及对界面电化学反应的影响,对于进一步改善锂/聚合物电解质界面性能具有重要的理论和实际价值。随着锂聚合物电池的迅速发展,锂/聚合物电解质固/固界面已成为一个重要的研究课题。电化学方法在

该固/固界面研究中的应用已有很多,尤其是交流阻抗技术更是有力的研究手段。但是,为了从分子水平上获得更加直接的界面信息,特别是电化学调控下固/固界面在不同时间、空间分辨条件下的变化,我们必须重视开展现场光谱电化学测试技术研究。鉴于锂/聚合物电解质固/固界面特殊性以及现有光谱技术本身的局限性,实现高灵敏度的现场谱学表征有较大的困难。直到目前,现场光谱电化学技术在这方面的应用仍停留在初步探索阶段。随着人们构造的锂/聚合物电解质界面可重现性的提高以及电解池结构的逐渐优化,相信现场光谱电化学技术在不久的将来,必将成为锂/聚合物电解质固/固界面最重要的研究手段。

#### 参考文献

- [1] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14: 589—591
- [2] Armand M B, Chabagno J M, Duclot M. *Fast Ion Transport in Solids* (eds. Vashishta P, Mundy J M, Shenoy G K, et al.). New York, North Holland, 1979. 131—136
- [3] Angell C A, Liu C, Sanchez E. *Nature*, 1993, 362: 137—139
- [4] Rahner D, Machill S, Ludwig G. *J. Power Sources*, 1995, 54: 378—382
- [5] Aurbach D, Schechter A. *Electrochim. Acta*, 2001, 46: 2395—2400
- [6] Aurbach D, Zaban A, Schechter A, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 2873—2882
- [7] Morigaki K. *J. Power Sources*, 2002, 104: 13—23
- [8] Aurbach D, Eir-El Y, Zaban A. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: L1—L3
- [9] Aurbach D, Weissman I, Zaban A, et al. *Electrochim. Acta*, 1994, 39: 51—71
- [10] Kanamura K, Tamura H, Takehara Z. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 333: 127—142
- [11] Kanamura K, Tamura H, Shiraiishi S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 340—347
- [12] Peled E. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126(12): 2047—2051
- [13] Thevenin J. *J. Power Sources*, 1985, 14: 45—51
- [14] Thevenin J G, Muller R H. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134(2): 273—280
- [15] Sequeira C A C, Hooper A. *Solid State Ionics*, 1983, 9/10: 1131—1138
- [16] Munichandraiah N, Scanlon L G, Marsh R A, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 379: 495—499
- [17] Xu J, Farrington G C. *Solid State Ionics*, 1994, 74: 125—132
- [18] Christie A M, Vincent C A. *J. Appl. Electrochem.*, 1996, 26: 255—267
- [19] Fauteux D. *Electrochim. Acta*, 1993, 38: 1199—1210
- [20] Xu W, Siow K S, Gao Z Q, et al. *Solid State Ionics*, 1998, 112: 1—8

- [21] Sloop S E, Lerner M M. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 1292—1297
- [22] Croce F, Scrosati B. *J. Power Sources*, 1993, 43/44: 9—19
- [23] Peled E, Golodnitsky D, Ardel G, et al. *Electrochim. Acta.*, 1995, 13/14: 2197—2204
- [24] Bewick A, Kunimatsu K, Pons B S. *Electrochim. Acta.*, 1980, 25: 465—468
- [25] Bewick A, Kunimatsu K, Pons B S. *Surface Science*, 1980, 101: 131—138
- [26] Zhuang G R, Wang K L, Chottiner G, et al. *J. Power Sources*, 1995, 54: 20—27
- [27] Ichino T, Cahan B D, Scherson D A. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138: L59—L61
- [28] Chusid O, Gfer Y, Aurbach D, et al. *J. Power Sources*, 2001, 97/98: 632—636
- [29] Cheng Y, Yan M M, Jiang Z Y. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24: 87—88
- [30] 程琥 (Cheng H). 厦门大学硕士学位论文 (MS Thesis of Xiamen University), 2003
- [31] Ismail I, Noda A, Watanabe M, et al. *Electrochim. Acta*, 2001, 46: 1595—1603
- [32] Kong F, McLarnon F. *J. Power Sources*, 2000, 89: 180—189
- [33] Orsini F, Pasquier A D, Beaudoin B, et al. *J. Power Sources*, 1998, 76: 19—29
- [34] Le Granvalet-Mancini M, Hanrath T, Teeters D. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 283—290
- [35] Le Granvalet-Mancini M, Honeycutt L, Teeters D. *Electrochim. Acta.*, 2000, 45: 1491—1500
- [36] Osaka T, Mmna T, Tajima T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142(4): 1057—1060
- [37] Shiraiishi S, Kanamura K, Takehara Z I. *J. Appl. Electrochem.*, 1999, 29(7): 869—881
- [38] Ishikawa M, Machino S, Morita S. *Electrochemistry*, 1999, 67(12): 1200—1202
- [39] Takehara Z, Ogumi Z, Uchimoto Y, et al. *J. Power Sources*, 1993, 43/44: 377—383
- [40] Choi N S, Lee Y M, Park J H, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121: 610—616
- [41] Sotomura T, Adachi K, Taguchi M, et al. *J. Power Sources*, 1999, 81/82: 192—199
- [42] Mason R N, Smith M, Teeters D, et al. *Solid State Ionics*, 1999, 118: 129—133
- [43] Le Granvalet-Mancini M, Teeters D. *J. Power Sources*, 2001, 97/98: 624—627
- [44] Lee Y G, Park J K, Moon S I. *Electrochim. Acta*, 2000, 46: 533—539
- [45] Li Q, Sun H Y, Takeda Y, et al. *J. Power Sources*, 2001, 94: 201—205