

# 金属锂电极 / 聚合物电解质界面相容性研究进展

陈作锋<sup>1</sup>, 姜艳霞<sup>1</sup>, 董全峰<sup>1,2</sup>, 孙世刚<sup>1</sup>

(1. 厦门大学 化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 宝龙电池研究所, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 对聚合物电解质(PE)的研究主要包括两个方面: 第一, 在保持聚合物电解质机械强度的前提下提高其室温离子迁移性(包括离子电导率和锂离子迁移数); 第二, 改善聚合物电解质与电极, 特别是与锂电极的界面相容性, 即在降低锂电极 / 聚合物电解质(Li / PE)初始界面阻抗的同时增强其界面稳定性。改善 Li / PE 界面相容性对于锂聚合物蓄电池的商业化具有重要意义。综述了 Li / PE 界面研究特点及 Li / PE 界面研究的最新进展。

**关键词:** 锂离子电池; 锂电极 / 聚合物电解质(Li / PE)界面; 钝化层或钝化膜

**中图分类号:** TM 912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-087 X(2005)11-0771

## Progresses on the research of the interfacial compatibility between lithium electrode and polymer electrolyte

CHEN Zuo-feng<sup>1</sup>, JIANG Yan-xia<sup>1</sup>, DONG Quan-feng<sup>1,2</sup>, SUN Shi-gang<sup>1</sup>

( 1. State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China;

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

**Abstract:** It mainly includes two aspects for the research of polymer electrolyte (PE): First is the enhancement of self-performance, i.e., improving the ability of ion transfer (including ionic conductivity and Li<sup>+</sup> transference number) at room temperature in the case of good mechanical strength; Second is the improvement of the interfacial compatibility with electrodes, especially with lithium electrode, i.e., enhancing the interfacial stability between lithium electrode and polymer electrolyte (Li / PE) on the condition of reducing initial interfacial resistance. It is of significance for the commercialization of lithium polymer secondary batteries to improve the interfacial compatibility between Li / PE. In this paper, the general features on the research of Li / PE interface were introduced, and the progresses on the research of the interfacial compatibility between Li/PE were reviewed.

**Key words:** lithium secondary batteries; Li / PE interface; passivation layer / film

金属锂在各种负极材料中具有最高的比容量 (3 860 mAh / g) 和最负的电极电位(- 3.045 V vs. H<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>), 但以金属锂为负极的锂电池在有机电解液中充放电的过程中容易形成锂枝晶, 存在严重的安全隐患和循环效率低下<sup>[1,2]</sup>。聚合物电解质(PE)具有质量轻、粘弹性好, 易成膜等许多无机固体电解质和有机溶剂电解质所不可比拟的优点, 并且使用聚合物电解质可以有效抑制锂枝晶的形成, 使金属锂作为负极成为可能, 从而极大地提高电池的比容量和功率密度<sup>[3]</sup>。但是聚合物电解质特别是凝胶聚合物电解质(GPE)与锂电极接触时, 容易产生界面钝化现象, 随着锂电极表面钝化现象日益加剧, 钝化层的厚度不断增加, 内阻不断增大, 最终导致电池容量衰减及循环性能降低; 并且锂电极表面生成的钝化层还可能影响锂

在沉积 - 溶解过程中电流分布的均匀性, 生成枝晶, 导致安全隐患<sup>[4]</sup>。因此, 增强 Li / PE 界面稳定性对抑制电池容量衰减、提高电池安全性具有重要意义。需要指出, 对于 GPE 虽然其离子迁移性质更接近于有机液体电解质, 然而从研究其与锂电极形成的界面的性质角度看, 包括研究手段、影响因素及改善方法等都与全固态聚合物电解质(SPE)更为相似, 因此文中在介绍锂电极与 SPE 的界面行为的同时, 也适当介绍锂电极与 GPE 的界面行为, 这样还便于比较这两种聚合物电解质界面性质行为的区别。

### 1 Li / PE 界面研究的特点

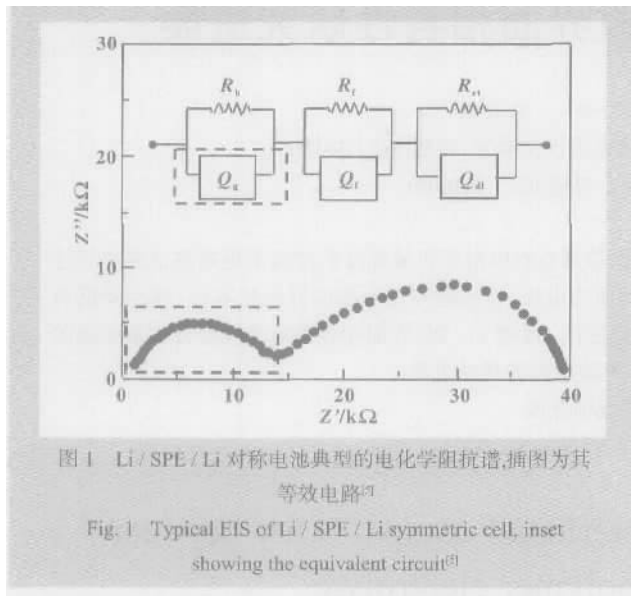
从电化学的观点来看, Li / PE 界面处的钝化层和锂电极在有机电解液中形成的钝化层并没有本质的区别, 都应该能有效阻止电解质物质与锂电极的接触还原, 又允许锂通过钝化层沉积 - 溶解。图 1<sup>[5]</sup>显示 Li / SPE / Li 对称电池在室温下典型的电化学阻抗谱(EIS), 等效电路如插图所示, 由于在实际电化学体系中不存在理想的电容元件, 因此在等效电路中常相位角元件用 Q 表示电容。谱图在测试范围内(10<sup>5</sup>~

收稿日期: 2005-02-22

基金项目: 国家 973 项目(2002 CB 211804); 国家自然科学基金(90206039)资助

作者简介: 陈作锋(1979—), 男, 福建省人, 硕士研究生, 主要研究方向为聚合物电解质。

Biography: CHEN Zuo-feng (1979—), male, candidate for master.



$10^{-1}$  Hz) 包括两个不规则半圆, 左侧(高频区)半圆代表 SPE 本体电阻  $R_0$  与 SPE 几何电容  $Q_0$  的并联; 右侧(中频区和低频区)半圆则明显由两个半圆叠加而成, 分别与钝化层阻抗  $R_f$  以及锂离子电荷传递电阻  $R_a$  有关。 $R_f$  与  $R_a$  之和统称为界面阻抗  $R_{int}$ , 是反映 Li/PE 界面性质的重要参数,  $Q_f$  和  $Q_d$  则是与钝化层和双电层对应的常相位角元件。需要指出, 对于较高温度下 SPE<sup>[9]</sup> 或 GPE<sup>[9]</sup> 与锂电极组成的测试电池, 通常其阻抗谱左侧高频部分的圆弧移向更高频率, 在实验频率范围内变小甚至消失, 如图中不包括虚线框的谱图及等效电路所示, 右侧中低频区部分的圆弧也相应移向更高频率处, 并且参与叠加的两个半圆有可能分开<sup>[7,8]</sup>, 而在低频区则出现与锂离子浓度差扩散相关的 Warburg 阻抗<sup>[7,8]</sup>。通过对 EIS 进行等效电路拟合可以求得  $R_{int}$ , 进而可了解 Li/PE 界面演变情况, 理解电池循环过程中的容量衰减机制。然而与研究锂电极在有机电解液中的界面行为相比, 对 Li/PE 界面进行深入研究有较大的难度, 其原因如下:

第一, 与锂电极/有机电解液体系相比, Li/PE 之间的接触问题较为突出, Li/PE 界面  $R_{int}$  受其影响较大<sup>[9,10]</sup>。一般而言, 接触不好的 Li/PE 界面, 相当于增加了钝化层的厚度, 具有较大的  $R_{int}$ 。采用热循环<sup>[9]</sup>(即在一定温度范围内对测试电池反复循环加热)或热复合<sup>[11]</sup>的方法, 有可能使 Li/PE 之间达到较好的接触, 获得较为一致的初始  $R_{int}$  和较为稳定的界面性质。此外, 锂电极表面的原始钝化膜也影响 Li/PE 界面的初始阻抗值及其稳定性。在有机电解液中这层原始钝化膜会部分或全部地被钝化膜本身或金属锂和电解液组分的反应产物所取代, 对界面性质的影响较小<sup>[12]</sup>, 而在 PE 特别是 SPE 体系中, 锂电极表面的原始钝化膜在开路电压下不易更新<sup>[9]</sup>, 其原始状态对 Li/PE 界面性质有较大影响。

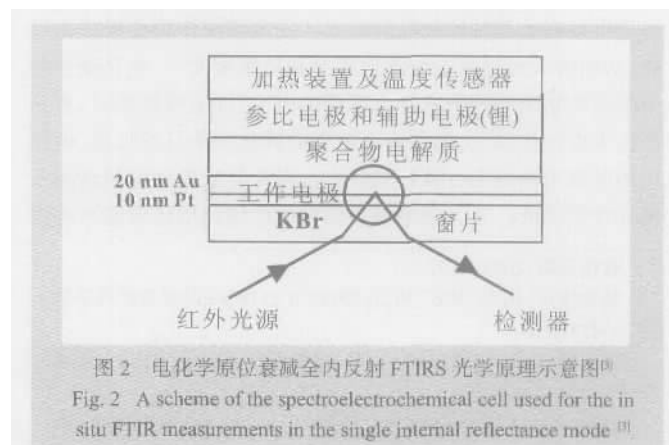
第二, 通过热循环或热复合获得较好的 Li/PE 界面接触, 反过来又会导致锂电极和 PE 分离的困难, 即很难达到对锂电极上钝化膜的无损研究。此外, 虽然不少研究小组<sup>[13]</sup>应用扫描电子显微镜(SEM)观察了锂电极表面的钝化层, 然而观

测过程中锂电极从电解池到显微镜样品室的转移过程中会和空气有短暂接触, 可能使其表面被污染。如 Langenhuizen<sup>[14]</sup>等研究表明, 新形成的锂枝晶暴露在空气中几秒钟后, 其原有的晶状特征消失。对此, Orsini 等<sup>[15]</sup>采用一种无污染转移和冷却技术(避免 SEM 观察中高真空引起锂电极表面物种挥发)相结合的方法, 实现用 SEM 对锂聚合物蓄电池首次充电后锂电极表面进行无损观测, 发现小倍率充放电电流会在锂电极表面沉积上一层苔藓状锂, 高倍率的充放电电流则导致苔藓状锂向锂枝晶转变。

第三, 谱学方法是表征界面的有效手段, 目前对 Li/PE 界面结构、化学组成, 特别是对 Li/PE 界面在电化学调制下的性质进行深入研究有较大的难度, 与在这方面缺乏适合的谱学表征技术有很大关系<sup>[3]</sup>。Li/PE 界面位于 Li 和 PE 之间, 应用原位光谱分析的方法涉及光的穿透问题并易受 PE 膜的影响。因此如何将现有的谱学方法和电化学方法相结合, 针对 Li/PE 界面特点, 合理设计原位电解池和实验方案显得尤为重要。应用红外反射光谱技术, 红外光在样品中的穿透深度遵循下列公式:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\delta n_1 (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad (1)$$

式中:  $d_p$  为红外光平均穿透深度, mm;  $\lambda$  为红外光的波长, nm;  $\theta$  为入射角, ( $^\circ$ );  $n_1$  为晶片的折射率;  $n_{21}$  为样品对晶片的折射率。Teeters 等<sup>[4]</sup>根据公式(1)估算了红外光对 SPE 膜 PEO-LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 的穿透深度约为 1.0 mm。制备样品时在窗片上蒸发沉积上一亚微米厚的 SPE 膜, 然后在其上叠加一锂片。这样红外光可以穿透 SPE 薄层到达 Li/PE 界面并对其进行检测。傅立叶变换红外光谱(FTIRS)检测到锂电极上钝化膜形成的第一个反应是 CF<sub>3</sub>· 的形成, 随后 CF<sub>3</sub>· 迅速从聚合物骨架上得到一个氢原子形成 HCF<sub>3</sub>, 并导致聚合物骨架中 C—C 断裂。此外, 从随后检测到的 Li—O—R, 推测可能发生了锂和聚合物的相互作用导致 C—O 断裂。Chusid 等<sup>[3]</sup>采用原位 FTIRS 对 Li/PE 界面在电化学调制下的性质进行了研究, 其光学原理示意图如图 2 所示, 红外光从窗片背面射入, 在窗片和研究电极(薄层金属)界面处发生衰减全内反射, 由于红外光在反射界面上有一定的穿透能力, 因此有部分红外光会到达 Li/PE 界面, 从而可以检测 Li/PE 界面信息。研究结果指



出, 锂电极与碳酸乙烯酯 / 碳酸丙烯酯 (EC / PC) 增塑的偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物 (PVdF-HFP) GPE 作用后, 在其表面生成的物种以溶剂的还原产物  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  为主, 与氧化乙烯 (PEO)-[2-(2-甲氧乙氧基)乙基缩水甘油醚] (MEEGE) 共聚的 SPE 作用后, 则其表面主要为锂盐阴离子和痕量水的还原产物所覆盖, 聚合物基体即使在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  仍很稳定。

然而, 即使谱学方法如 FTIRS 能被应用于检测 Li / PE 界面钝化膜, 但由于锂盐的还原产物如卤化锂等往往红外活性较弱, 不能为 FTIRS 所检测。X 射线光电子能谱 (XPS) 可以弥补 FTIRS 对锂盐检测不敏感的缺点, 两者结合可对锂电极表面钝化膜的组分进行完全指认, 并可利用 XPS 对钝化膜进行深度剖析。Watanabe 等<sup>[16]</sup> 运用 XPS 对锂电极和 NP-LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 或 NP-LiBF<sub>4</sub> (NP 为聚合物基体) SPE 接触前后锂表面物种的分析表明, 锂电极表面原始膜的主要组分为 Li<sub>2</sub>O (内层) 和 LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (外层), 该表面原始膜在与电解质接触过程中会部分和电解质中的 HF (锂盐中的杂质或锂盐的分解产物) 反应生成 LiF, 对于 NP-LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 所生成的钝化膜较薄, 导 Li<sup>+</sup> 性能好, 具有较好的稳定性; 而对于 NP-LiBF<sub>4</sub>, 所生成的钝化膜较厚且多孔, 钝化膜本身导 Li<sup>+</sup> 性能较差, Li<sup>+</sup> 主要通过钝化膜的孔洞进行迁移, 稳定性较差。Sotomura<sup>[17]</sup> 等通过 XPS 研究表明, 对 AN / Vac (丙烯腈 / 醋酸乙酯) - EC / DMC (碳酸乙酯 / 碳酸二甲酯) - LiBF<sub>4</sub> 组装的 Li / GPE / Li 电池, 在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  下进行循环伏安 (CV) 极化可使极化前电极表面生成的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 物种消失, LiF-LiOH 则仍保留在电极表面; 而对于 AN / Vac-EC / PC-LiPF<sub>6</sub>-LiBF<sub>4</sub> 组装的 Li / GPE / Li 电池, 只有在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下进行 CV 极化处理后才能使极化前电极表面生成的致密 LiF 钝化膜被裂分为 LiF-LiOH。EIS 研究结果表明, 经过 CV 极化处理后由 LiF-LiOH 构成的 Li / GPE 界面, 其性质得到明显改善。

## 2 影响 Li / PE 界面性质的因素及其改进方法

### 2.1 聚合物电解质组分对 Li / PE 界面稳定性的影响

PE 体系主要包括锂盐、增塑剂 (对 GPE 而言) 以及聚合物基体本身, 这些组分对 Li / PE 界面性质具有直接决定作用。锂盐对 Li / PE 界面性质的影响主要与其稳定性相关。如前面一节 XPS 研究所述, 锂电极和 NP-LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 或 NP-LiBF<sub>4</sub> 接触后表面钝化层结构上的差异即与 SPE 中两种锂盐的稳定性不同直接相关。LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中 HF 的含量较低, 锂电极表面主要为少量 LiF、锂盐阴离子的聚合物以及表面原始钝化膜所覆盖; 而 LiBF<sub>4</sub> 中 HF 的含量较高, 对锂电极腐蚀较大, 因而所生成钝化层较厚, 孔洞也较多<sup>[16]</sup>。而对于含有 LiPF<sub>6</sub> 的 PE, 由于其稳定性更差, 更易分解生成 HF, 因而钝化层中 LiF 含量往往更高<sup>[17]</sup>。

增塑剂对 Li / PE 界面的影响具有两面性。一方面增塑剂的加入能够大大降低 PE 的硬度, 从而有利于其与锂电极的接触, 降低 Li / PE 界面  $R_{\text{int}}$ <sup>[10]</sup>, 但另一方面有机增塑剂易与锂

电极反应, 并且其中的水分等杂质也不易除去, 不利于 Li / PE 界面的稳定<sup>[11]</sup>。PE 中是否含有增塑剂对锂电极表面钝化膜物种有较大影响, 对于 Li / SPE 界面, 锂电极表面钝化膜一般为锂盐阴离子、杂质 (如水等) 或聚合物基体的还原产物所覆盖, 而对于 Li / GPE 界面, 由于有机增塑剂较锂盐阴离子特别是一些稳定锂盐阴离子具有更正的还原电势, 因而锂电极表面钝化膜一般为这些有机溶剂以及少量杂质的还原产物所覆盖, 聚合物基体则一般不参与钝化层的成膜反应。

不同聚合物基体对 Li / PE 界面性质的影响也非常大。如聚丙烯腈 (PAN) 的缺点之一是电极界面稳定性欠佳, 而聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 则与锂电极具有较好的相容性, 对于 Li / PAN-EC / PC-LiClO<sub>4</sub>, 其  $R_{\text{int}}$  随时间呈较快地持续增长, 而对于 Li / PMMA-EC / PC-LiClO<sub>4</sub>, 其  $R_{\text{int}}$  经过一段时间 (约 150 h) 后即趋于稳定<sup>[18]</sup>。对于以聚磷酸基为主链的聚合物 (MEEP) 由于其中含有胺基, 对锂比较敏感, 很难保证其与锂电极的界面稳定性<sup>[19]</sup>。聚合物共混或共聚后对 Li / PE 界面性质也有很大影响。对偏氟乙烯 (PVdF) 和偏氟乙烯 + 聚氯乙烯 (PVdF+PVC) 混合物<sup>[20]</sup> 的比较研究表明, Li / PVdF-EC / PC-LiAsF<sub>6</sub> 具有较低的初始  $R_{\text{int}}$ ; 随着时间的增加, Li / (PVdF+PVC)-EC / PC-LiAsF<sub>6</sub> 表现出较低的  $R_{\text{int}}$ 。对 PVdF 和 PVdF-HFP 共聚物为骨架的 GPE<sup>[21]</sup> 的比较研究则表明两者与锂电极具有基本相同的界面性质。Lee 等<sup>[10]</sup> 的研究还表明 PAN 链上引入甲基丙烯酸锂 (LiMA) 进行共聚改性后其界面稳定性大为改善, 其原因与 LiMA 和增塑剂 EC 中氧原子之间存在离子 - 偶极相互作用, 阻止了 EC 在 GPE 表面的偏析有关。锂电极与偏析的增塑剂接触反应, 将使钝化膜进一步增厚, 导致  $R_{\text{int}}$  增加; 并且 GPE 产生液相偏析后, 其硬度将增大, 与锂电极的接触变差, 也会导致所测  $R_{\text{int}}$  增加。

### 2.2 无机填料对 Li / PE 界面稳定性的影响

在 PE 中添加各种无机填料不但有利于增强 PE 的机械强度, 提高 PE 的离子电导率, 还能够大大改善 Li / PE 界面稳定性, 其效果与 PE 体系, 填料的种类、含量、粒子尺寸大小及处理过程都有很大关系。

Croce 等<sup>[7]</sup> 研究了 Li / PEO<sub>20</sub>-LiBF<sub>4</sub>+ 20% g-LiAlO<sub>2</sub> / Li 电池在  $90\text{ }^\circ\text{C}$  下  $R_{\text{int}}$  随存放时间的关系, 电池存放 40 d 后,  $R_{\text{int}}$  从  $150\text{ W}\cdot\text{cm}^2$  增至  $200\text{ W}\cdot\text{cm}^2$ ; 对于未添加填料的相同体系, 电池存放 8 d 后,  $R_{\text{int}}$  从  $200\text{ W}\cdot\text{cm}^2$  增至  $1\ 000\text{ W}\cdot\text{cm}^2$ 。Appetecchi 等<sup>[11]</sup> 对 Li/PEO<sub>20</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>+20% g-LiAlO<sub>2</sub> 和 Li / PEO<sub>20</sub>LiBF<sub>4</sub>+ 20% g-LiAlO<sub>2</sub> 在  $90\text{ }^\circ\text{C}$  下的界面进行了研究, 结果表明这两种体系都具有低而稳定的  $R_{\text{int}}$ 。Shin 等<sup>[22]</sup> 对 PEO<sub>20</sub>-20%LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中添加 g-LiAlO<sub>2</sub> 的研究也表明, g-LiAlO<sub>2</sub> 的加入可有效减小  $R_{\text{int}}$ 。Sun 等<sup>[23]</sup> 对 Li / PEO<sub>8</sub>-LiClO<sub>4</sub>+10%BaTiO<sub>3</sub> (铁电性陶瓷材料) 界面进行研究发现, Li / SPE / Li 电池在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  下保存 600 h 后,  $R_{\text{int}}$  从  $500\text{ W}\cdot\text{cm}^2$  降到  $150\text{ W}\cdot\text{cm}^2$ 。Li 等<sup>[8]</sup> 对 PEO-LiX 中加入不同种类、不同百分含量以及不同粒子尺寸大小的无机粉末对 Li / PE 界面稳定性的影响作了较为系统的研究, 其结果见表 1。此外, 对于界面稳定性较差的 PAN,



表1 Li/PEO-LiX-filler/Li 界面阻抗  $R_{int}$  及聚合物电解质膜体相电阻  $R_L$  (厚度 30  $\mu\text{m}$ )<sup>[6]</sup>  
 Tab.1 Interfacial resistance of Li / PEO-LiX-filler/Li ( $R_{int}$ ) and  $\text{Li}^+$  resistance of PE films of 30  $\mu\text{m}$  thick ( $R_L$ )<sup>[6]</sup>

聚合物电解质 Polymer Electrolyte	$t / ^\circ\text{C}$	$R_{int} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_L / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
PEO <sub>8</sub> -LiClO <sub>4</sub>	70	1 020 (25 d)	150
PEO <sub>8</sub> -LiClO <sub>4</sub> 5% BaTiO <sub>3</sub> (1.8 $\mu\text{m}$ )	70	380 (25 d)	17
PEO <sub>8</sub> -LiClO <sub>4</sub> 1.4% BaTiO <sub>3</sub> (0.6~1.2 $\mu\text{m}$ )	70	580 (25 d)	7
PEO <sub>8</sub> -Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	85	140 <sup>[1]</sup> (20 d)	64
PEO <sub>8</sub> -Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	85	48 <sup>[1]</sup> (20 d)	51
PEO <sub>8</sub> -Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) 10% LiNbO <sub>3</sub> (1~5 $\mu\text{m}$ )	85	47 <sup>[1]</sup> (20 d)	30
PEO <sub>8</sub> -Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) 20% PbTiO <sub>3</sub> (0.1 $\mu\text{m}$ )	85	48 <sup>[1]</sup> (20 d)	37
PEO <sub>8</sub> -LiBF <sub>4</sub>	85	348 <sup>[1]</sup> (20 d)	17
PEO <sub>8</sub> -LiBF <sub>4</sub> 5% BaTiO <sub>3</sub> (0.5 $\mu\text{m}$ )	85	188 <sup>[1]</sup> (20 d)	11
PEO <sub>8</sub> -LiBF <sub>4</sub> 10% BaTiO <sub>3</sub> (0.5 $\mu\text{m}$ )	80	120 <sup>[1]</sup> (10 d)	150
PEO <sub>8</sub> -Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	80	67 <sup>[1]</sup> (30 d)	52
PEO <sub>8</sub> -Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N 10% BaTiO <sub>3</sub> (0.5 $\mu\text{m}$ )	80	36 <sup>[1]</sup> (30 d)	30
PEO <sub>8</sub> -Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N 1.5% BaTiO <sub>3</sub> (0.5 $\mu\text{m}$ )	80	50 <sup>[1]</sup> (10 d)	25
PEO <sub>8</sub> -Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N 10% BaTiO <sub>3</sub> (0.1 $\mu\text{m}$ )	80	54 <sup>[1]</sup> (30 d)	25

注: 1) 试验前先进行几周的循环伏安扫描 Note: 1) These cells were exposed to several cyclic voltammetry runnings.

Slane等<sup>[6]</sup>在 PAN-EC / PC-LiAsF<sub>6</sub> 体系中加入经 200  $^\circ\text{C}$  处理后的沸石粉末,有效地改善了其界面稳定性。Jiang等<sup>[24]</sup>在 PUA (聚氨酯-丙烯酸酯)-Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N 体系中添加纳米 SiO<sub>2</sub> 也取得了较好的效果。可见,无机粉末的加入可以有效增强 Li / PE 界面稳定性。对此作用机理,目前主要存在如下三种看法:第一,无机填料的加入,吸收了 PE 中的氧气、残余水分等杂质,减少了对锂电极的腐蚀<sup>[6, 11]</sup>;第二,从热力学的角度分析,认为有部分填料有利于 Li / PE 界面生成一层薄而稳定的钝化层,而另一部分填料则不利于 Li / PE 界面的稳定<sup>[22]</sup>;第三,对于 GPE, 还可能是因为无机填料的存在提高了 GPE 的粘度,从而抑制了腐蚀性溶剂向 Li / GPE 界面的迁移<sup>[6]</sup>。其真正机理仍还有待进一步研究。

### 2.3 锂或聚合物电解质的表面改性修饰对 Li / PE 界面稳定性的影响

对锂电极表面进行改性修饰,从而阻止其与 GPE 中有机增塑剂的直接接触,可以有效增强 Li / GPE 界面稳定性。Choi等<sup>[2]</sup>对表面通过紫外线(UV)溅射了一层聚合物保护膜的锂电极与 GPE 的界面行为进行了研究,发现当锂电池 Li(protection layer) / PVdF-HFP-EC / PC-LiClO<sub>4</sub> / LiCoO<sub>2</sub> 以 1 C 的倍率循环一圈后,有保护膜的锂电极表面形成的钝化层比未加保护膜的锂电极表面形成的钝化层更为光滑,孔洞更少,EIS 显示其  $R_{int}$  随时间的增加而减小。在大电流放电情况下,加保护膜后的电池具有更高的放电容量和更好的循环性能,这是因为表面粗糙的钝化膜在循环过程中更容易诱导锂枝晶的形成,从而导致电池容量衰减。此外,对循环后锂电极上钝化层的 FTIRS 研究结果显示,未加保护膜的钝化层上能观察到 (ROCO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub> 的强峰以及 EC、PC 溶剂峰,这意味着在循环过程中,钝化层还会由于 EC、PC 和锂的还原反应而不断增加,从而导致容量衰减;而锂电极表面加保护膜后,上述红外峰都消失,只剩下化学性质相对稳定的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的吸收峰。

与活泼的锂表面改性相比,对 PE 表面改性显得更为简

单,而且由于聚合物表面具有丰富的官能团,可以对其进行更为广泛的化学修饰。Teeters等<sup>[4, 29]</sup>的研究表明在 PEO 基 SPE 表面吸附一自组装分子层 H-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H 可以降低 Li / SPE 界面  $R_{int}$  并抑制其增长,其中 -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H 端吸附于 PEO-LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 表面,H-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- 端则向外组装成一相对有序层,并直接和锂电极接触,在锂表面形成钝化层,稳定 Li / SPE 界面。进一步研究<sup>[20]</sup>还表明不同类型的吸附分子对 Li / SPE 界面稳定性的影响不同:通式为 R-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H (R 为直链烷基)的分子可以吸附在 PEO-LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 表面并形成连续的吸附层,阻止锂电极和 SPE 的直接接触反应,因此能够稳定 Li / SPE 界面;而 R-OH 或 R-COOH 形式的分子,虽然也可以吸附在 SPE 的表面,但由于吸附密度较低,不能形成连续的吸附层,因而并不能有效地稳定 Li / SPE 界面。

## 3 结语

良好的 Li / PE 界面要求具有低而稳定的  $R_{int}$ , 虽然人们在改善 Li / PE 界面性质方面做了大量的工作,如 Rey<sup>[27]</sup>等设计的 Raman 电解池甚至可对处于工作状态的锂聚合物蓄电池界面进行原位检测,但是影响 Li / PE 界面性质的因素众多,除上所述外,PE 的制作过程和环境<sup>[28]</sup>、测试电池的组装条件<sup>[29]</sup>、测试电池的电化学预处理<sup>[17]</sup>以及测试电池的贮存温度<sup>[29]</sup>等对 Li / PE 界面的稳定性也都有很大影响,甚至起决定作用,必须综合考虑和优化之。此外,尽管使用 PE 在一定程度上抑制了锂枝晶的形成,但枝晶问题仍是影响锂聚合物蓄电池性能如充放电效率及安全性的一个重要因素,而当前有关这方面的工作开展的并不多<sup>[15, 30, 31]</sup>,锂枝晶与钝化膜共生于锂电极表面,两者必须综合考虑。总之,具有优良的 Li / PE 界面性质是锂聚合物蓄电池商业化成功的关键因素之一。

## 参考文献:

- [1] 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: 12 282—12 291.

- [2] CHOI N S, LEE Y M, PARK J H, et al. Interfacial enhancement between lithium electrode and polymer electrolyte [J]. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 610—616.
- [3] CHUSID O, GOFER Y, AURBACH D, et al. Studies of the interface between lithium electrodes and polymeric electrolyte systems using in situ FTIR spectroscopy [J]. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 632—636.
- [4] GRANVALET-MANCINI M L, HANRATH T, TEETERS D. Characterization of the passivation layer at the polymer electrolyte / lithium electrode interface [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 283—290.
- [5] NOOKALA M, KUMAR B, RODRIGUES S. Ionic conductivity and ambient temperature Li electrode reaction in polymer electrolytes containing nanosize alumina [J]. *J Power Sources*, 2002, 111: 165—172.
- [6] SLANE S, SALONMON M.J. Composite gel electrolyte for rechargeable lithium batteries [J]. *J Power Sources*, 1995, 55: 7—10.
- [7] CROCE F, PERSI L, RONCI F, et al. Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 47—52.
- [8] LI Q, SUN H Y, TAKEDA Y, et al. Interface properties between a lithium metal electrode and a poly(ethylene oxide) based composite polymer electrolyte [J]. *J Power Sources*, 2001, 94: 201—205.
- [9] PELED E, GOLODNITSKY D, ARDEL G, et al. The SEI model application to lithium-polymer electrolyte batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40: 2 197—2 204.
- [10] LEE K H, PARK J K, KIM W J. Electrochemical characteristics of PAN ionomer based polymer electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1 301—1 306.
- [11] APPETECCHI G B, CROCE F, PERSI L, et al. Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1 481—1 490.
- [12] MORIGAKI K. Analysis of the interface between lithium and organic electrolyte solution [J]. *J Power Sources*, 2002, 104: 13—23.
- [13] OSAKA T, MOMMA T, MATSUMOTO Y, et al. Surface characterization of electrodeposited lithium anode with enhanced cyclability obtained by CO<sub>2</sub> addition [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1 709—1 713.
- [14] LANGENHUIZEN N. The effect of mass transport on Li deposition and dissolution [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(9): 3 094—3 099.
- [15] ORSINI F, PASQUIER A D, BEAUDOUIN B, et al. In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells [J]. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 918—921.
- [16] ISMAIL I, NODA A, WATANABE M, et al. XPS study of lithium surface after contact with lithium-salt doped polymer electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 1 595—1 603.
- [17] SOTOMURA T, TAGUCHI M. Developing stable, low impedance interface between Li and PAN-based polymer gel electrolyte by preliminary voltage cycling [J]. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 192—199.
- [18] APPETECCHI G B, CROCE F, SCROSATI B. Kinetics and stability of the lithium electrode in poly(methylmethacrylate-based gel electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(8): 991—997.
- [19] PAULSDORF J, BURJANADZE M, HAGELSCHUR K, et al. Ionic conductivity in polyphosphazene polymer electrolytes prepared by the living cationic polymerization [J]. *Solid State Ionics* 2004, 169: 25—33.
- [20] MUNIYANDI N, KALAISELVI N, THIRUNAKARN R, et al. Optimization of PVdF-based polymer electrolytes [J]. *J Power Sources*, 2001, 96: 14—19.
- [21] MICHOT T, WATANABE M. Electrochemical properties of polymer gel electrolytes based on poly(vinylidene fluoride) copolymer and homopolymer [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1 347—1 360.
- [22] SHIN J H, PASSERINI S. Effect of fillers on the electrochemical and interfacial properties of PEO-LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> polymer electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1 605—1 612.
- [23] SUN H Y, SOHN H Y, YAMANOTO O, et al. Enhanced lithium-ion transport in PEO-based composite polymer electrolytes with ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 1 672—1 676.
- [24] JIANG G X, MAEDA S, YANG H B, et al. A II solid-state lithium-polymer battery using poly(urethane acrylate)/nano-SiO<sub>2</sub> composite electrolytes [J]. *J Power Sources*, 2005, 141: 143—148.
- [25] GRANVALET-MANCINI M L, TEETERS D. Characterization of self-assembled molecular layers at the polymer electrolyte/lithium electrode interface [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1 491—1 500.
- [26] GRANVALET-MANCINI M L, TEETERS D. The effect of chemical composition of adsorbed molecular layers on lithium / polymer electrolyte interface stabilization [J]. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 624—627.
- [27] REY I, BRUNEEL J L, GRONDIN J, et al. Raman spectroelectrochemistry of a lithium/polymer electrolyte symmetric cell [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145 (9): 3 034—3 042.
- [28] APPETECCHI G B, SCACCIA S, PASSERINI S. Investigation on the stability of the lithium-polymer electrolyte interface [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(12): 4 448—4 452.
- [29] CHURIKOV A V. Transfer mechanism in solid-electrolyte layers on lithium: influence of temperature and polarization [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 2 415—2 426.
- [30] DOLLÉ M, SANNIER L, BEAUDOIN B, et al. Live scanning electron microscope observations of dendritic growth in lithium / polymer cells [J]. *Electrochem and Solid State*, 2002, 5(12): A 286—A 289.
- [31] ROSSO M, GOBRON T, BRISSOT C, et al. Onset of dendritic growth in lithium / polymer cells [J]. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 804—806.