

正极材料表面的 SEI 膜形成及 锂离子扩散动力学

郑明森^{1,2}, 马 军¹, 董全峰^{1,2}, 林祖赓^{1,2}

(1. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学宝龙电池研究所, 福建 厦门 361005)

摘要:用 SEM 和 EIS 法研究了 LiCoO₂ 材料表面 SEI 膜的形貌特征及锂离子在其中的扩散动力学行为。SEM 结果表明:化成后的 LiCoO₂ 材料表面存在 SEI 膜,其形貌和厚度与溶剂密切相关,在 PC 溶剂中形成的 SEI 膜要比 DMC 溶剂中形成的薄。EIS 结果显示:锂离子在 SEI 膜中的扩散过渡时间比在 LiCoO₂ 材料中小 1 个数量级,但是扩散系数却小 3~4 个数量级。

关键词:SEI 膜; 扩散动力学; 锂离子电池

中图分类号:TM912.9 文献标识码:A 文章编号:1001-1579(2007)03-0199-02

Formation of SEI layer on LiCoO₂ electrode and the Li ion diffusion kinetics

ZHEN G Ming-sen^{1,2}, MA Jun¹, DONG Quan-feng^{1,2}, LIN Zu-geng^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China;

2. PowerLong Battery Institute, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: The morphological character of the SEI layers formed on the surface of LiCoO₂ and the Li ion diffusion kinetics in it were studied by the methods of SEM and EIS. The result of SEM indicated that the SEI layer was found on the surface of LiCoO₂ after formation, its morphology and thickness were closely related with the solvent, the SEI layer formed in PC solvent was thinner than that formed in DMC solvent. The result of EIS showed that the Li ion diffusion transition time in SEI film was shorter for 1 order of magnitude than in LiCoO₂ material, but its transfer diffusion coefficient was smaller for 3~4 orders of magnitude.

Key words: SEI film; diffusion kinetics; Li-ion battery

固体电解质界面(SEI膜)的形成对电极材料的性能至关重要,SEI膜始终是锂离子电池研究的热点之一^[1]。对SEI膜的研究,最初主要集中在负极方面,而有关正极表面SEI膜特性的研究,直到近年才得到重视。正极材料表面SEI膜与电极材料、电解液组成及环境温度有密切的关系^[2-3]。

本文作者研究了锂离子电池正极材料表面SEI膜的形成及其影响因素,并深入考察了锂离子在不同性质SEI膜中的扩散动力学。

1 实验

按 $m[\text{LiCoO}_2 \text{ 材料(AR,天津产)}] + m[\text{粘结剂(AR,法国$

ATOFINA 公司产)] $m[\text{导电剂(AR,河南产)}] = 8:1:1$ 制备电极浆料。将制备好的浆料均匀地涂覆在粗糙化的铝片上,制成极片。铝片在涂覆前采用丙酮和蒸馏水进行清洗,并准确称重。将涂覆好的极片放入 120℃ 的真空烘箱中干燥 12 h,称重后,用粉末压片机以 10 MPa 的压力成型,放入手套箱 ($\text{H}_2\text{O} < 1 \times 10^{-4} \%$, $\text{O}_2 < 0.01 \%$)。以锂片为对电极,Celgard 2400 聚丙烯复合膜为隔膜,由微量注射器加入适量的电解液后,用封口机冲压封口密封,制备实验用扣式电池。SEM 测试采用日立 S-520 扫描电子显微镜(日本产)。交流阻抗实验在 IM6 型阻抗频谱分析仪(德国产)上完成,频率范围为 100 kHz ~ 5 mHz,温度为 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。选用 1 mol/L LiPF₆/PC 和 1 mol/L LiPF₆/

作者简介:

郑明森(1975-),男,福建人,厦门大学化学化工学院讲师,研究方向:储能材料;

马 军(1982-),男,山东人,厦门大学化学化工学院硕士生,研究方向:储能材料;

董全峰(1964-),男,河南人,厦门大学化学化工学院教授,博士生导师,研究方向:新型化学电源,本文联系人;

林祖赓(1934-),男,福建人,厦门大学化学化工学院教授,研究方向:电化学。

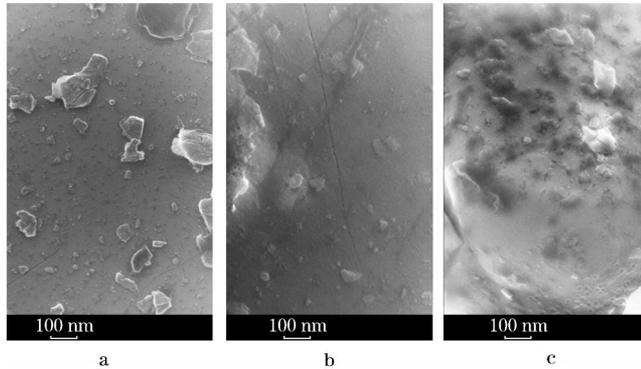
基金项目:973 项目(2002CB211807),福建省化学电源科技创新平台(2006H0090)

DMC(日本产)为研究电解液。化成条件:以 0.1 C 在 3.3~4.2 V 充放电 3 次。

2 结果与讨论

2.1 LiCoO₂ 表面 SEI 膜的 SEM 观察

图 1 为 LiCoO₂ 化成前后的 SEM 图。



a 化成前 b 在 1 mol/L LiPF₆/PC 中化成后
c 在 1 mol/L LiPF₆/DMC 中化成后

图 1 LiCoO₂ 的 SEM 图

Fig. 1 SEM photographs of LiCoO₂

从图 1a 可知,实验所用的 LiCoO₂ 表面较为平坦,表面上还有一些小颗粒,大小为几纳米到 100 nm 不等。化成后的 LiCoO₂ 表面都覆盖有一层表面层(即 SEI 膜),具体表现为表面平整度下降、颗粒棱角变得较为模糊、层与层之间的界线变得不清晰、表面几纳米大小的颗粒几乎全部消失。LiCoO₂ 在 1 mol/L LiPF₆/PC 电解液中化成后形成的 SEI 膜较薄(图 1b),表面形貌与化成前相似,表面较为平坦,甚至还能观察到材料的结构缺陷;在 1 mol/L LiPF₆/DMC 电解液中化成后, LiCoO₂ 材料表面(图 1c)几乎观察不到与图 1a 类似的表面形貌,表面起伏变大,明显存在一层较致密的覆盖层,在局部可以观察到一些孔隙;同时,在其表面有大量几十纳米左右的颗粒,这些颗粒的形状与图 1a 中的完全不同,说明在 1 mol/L LiPF₆/DMC 电解液中形成的 SEI 膜较厚且结构较为致密。

2.2 锂离子在 SEI 膜中的扩散动力学

图 2 为所使用的等效电路图。

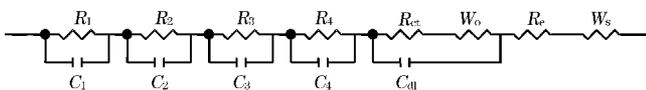


图 2 LiCoO₂ 交流阻抗的等效电路图

Fig. 2 Equivalent circuit for AC impedance of LiCoO₂

图 2 中, W_0 代表有限空间扩散阻抗(ZFSW, 代表锂离子在 LiCoO₂ 固体内部的扩散), W_s 代表有限长度扩散阻抗(ZFLW, 代表锂离子在 SEI 膜中的扩散), R_{ct} 、 C_{dl} 分别为电荷转移步骤的电阻和双电层电容, R_e 为溶液中的电阻, R 、 C 分别为 SEI 膜的阻抗和电化学前置步骤阻抗。等效电路中使用多个并联的 R、C 元件,而不是采用 CPE 元件,是为了避免 CPE 元件对扩散阻抗的影响。

图 3 是在 1 mol/L LiPF₆/PC 和 1 mol/L LiPF₆/DMC 电解液中化成后的 LiCoO₂ 的交流阻抗谱。

从图 3 可知, LiCoO₂ 在 1 mol/L LiPF₆/PC 和 1 mol/L

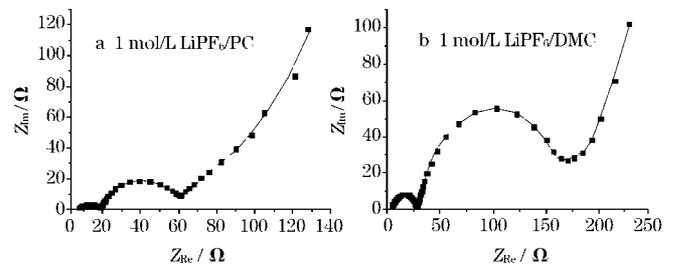


图 3 LiCoO₂ 的交流阻抗谱

Fig. 3 AC impedance plots of LiCoO₂

LiPF₆/DMC 电解液中的交流阻抗谱均包含 3 个部分:高频区反映 SEI 膜阻抗性质的半圆,中频区反映电化学反应特性的半圆及低频区反映锂离子扩散性质的曲线。其阻抗大小及频率关系反映出 LiCoO₂ 表面 SEI 膜对电化学性能及扩散性能的影响。通过等效电路的模拟,可以获得 1 mol/L LiPF₆/PC 和 1 mol/L LiPF₆/DMC 电解液中 LiCoO₂ 表面 SEI 膜中锂离子的扩散动力学参数——过渡时间(t)分别为 76 s 和 56 s。根据式(1), t 与扩散距离(l)的平方成正比,与扩散系数(D)成反比。

$$t = l^2 / D \quad (1)$$

通过 SEM 的结果,可以初步判断出 LiCoO₂ 材料在 1 mol/L LiPF₆/PC 电解液中形成的 SEI 膜要厚于 1 mol/L LiPF₆/DMC 电解液中 LiCoO₂ 表面形成的 SEI 膜;但交流阻抗的结果表明,锂离子在 1 mol/L LiPF₆/PC 电解液中形成的 SEI 膜中的扩散过渡时间要比 1 mol/L LiPF₆/DMC 中的大,这表明锂离子在不同 SEI 膜中的扩散系数不同。通过等效电路的模拟,还可获得锂离子在 LiCoO₂ 中的扩散过渡时间在 1 000 s 左右,表明锂离子在内部的扩散是锂离子扩散过程的控制步骤。考虑到 LiCoO₂ 材料内部的扩散路程比 SEI 膜厚度大 2 个数量级,锂离子在 SEI 膜中的扩散系数则要比在 LiCoO₂ 材料内部小 3~4 个数量级。锂离子在 SEI 膜中的扩散行为是不能被完全忽略的。

3 结论

LiCoO₂ 表面存在 SEI 膜,其性质与电解液组成有密切的关系。锂离子在 SEI 膜中的扩散过渡时间比 LiCoO₂ 材料内部的小 1 个数量级左右,但是在 SEI 膜中的扩散系数要较 LiCoO₂ 材料内部小 3~4 个数量级。锂离子在 SEI 膜中的扩散不可忽视。不同性质的 SEI 膜,其扩散系数存在差异。

参考文献:

- [1] Aurbach D, Markovsky B, Schechter A, *et al.* A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(12): 3 809 - 3 820.
- [2] Edstrom K, Gustafsson T, Thomas J O. The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2-3): 397 - 403.
- [3] Andersson A M, Abraham D P, Haasch R, *et al.* Surface characterization of electrodes from high power lithiumion batteries [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(10): A1 358 - A1 369.

收稿日期:2007-02-01