金属锂电极表面预处理液的优化选择

高 鹏¹,朱永明¹,张翠芬²,李 宁^{1.2}

(1.哈尔滨工业大学(威海)应用化学系,264209 山东 威海,gaofei5075@sina.com;2.哈尔滨工业大学 应用化学系,150001 哈尔滨)

摘 要:为了提高二次金属锂电极的性能,采用1,3-二氧戊环、1,4-二氧六环和四氢呋喃作为预处理液, 对锂电极进行浸泡处理,而后与 LiCoO₂ 组装成扣式电池,并测试其性能.结果表明:用1,3-二氧戊环和 1,4-二氧六环处理可使锂电极循环性能及放电性能得到较大提高,在四氢呋喃中处理却使电极性能下降. 相比而言,1,4-二氧六环处理后电池性能更好,但其50次循环后放电特性不佳.通过配方改进研究发现,采 用1,4-二氧六环(质量分数70%)、电解液(质量分数30%)、LiPF₆饱和溶液作预处理液可使锂电极性能大 幅提高,不但循环寿命增加约20%,第80次循环的放电平台也增加了近200 mV. 关键词:锂二次电池;锂电极;表面预处理;1,3-二氧戊环;1,4-二氧六环;四氢呋喃

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0367 - 6234(2011)02 - 0070 - 05

The optimum option for surface pretreatment of lithium electrode

GAO Peng¹, ZHU Yong-ming¹, ZHANG Cui-fen², LI Ning^{1,2}

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

Abstract: The lithium metal electrode was pretreated to be soaked in 1,3-dioxolane, 1,4-dioxane and tetrahydrofuran separately, then Li metal cell was assembled with $LiCoO_2$ cathode. It is found that the cycling and discharge performance are improved greatly when lithium electrode was pretreated with 1,3-dioxolane and 1,4dioxane. But lithium electrode properties treated with tetrahydrofuran can't be improved. Comparatively, the cell has better performance when treated with 1,4-dioxane, but its discharge property was depressed after 50 cycles. Further measurements show that the performance of lithium electrode can be improved greatly if it is pretreated in the following project: 1,4-dioxane (70%) + electrolyte (30%) + LiPF₆ (saturated concentration). The cycling life increases about 20%, and the discharge plateau at 80th cycle increases about 200 mV. **Key words**: rechargeable lithium battery; lithium metal electrode; surface pre-treatment; 1,3-dioxolane; 1,4-dioxane; tetrahydrofuran

金属锂具有高达3860 mAh/g的理论比容量 和很低的氧化还原电势,是理想的电极材料,因而 金属锂二次电池具有广阔的应用前景.但金属锂 电极也有较明显的缺点,如在充放电过程中易产 生锂枝晶,枝晶的生长和脱落会导致电池内部短 路、容量降低等问题^[1-2],影响了其商品化进程. 为了抑制锂枝晶,提高锂电极的循环寿命和安全

基金项目:威海市科技攻关计划资助项目(2008083).

性能,国内外研究人员做了大量的工作,包括采用 新型电解质体系提高界面相容性^[3];加入电解液 添加剂对锂电极进行表面改性^[4],以及改进金属 锂电极的制备工艺^[5]等.

研究表明,将锂电极在1,3-二氧戊环(1,3-dioxolane,DOL)中进行浸泡预处理,可使金属锂电极的性能有较大提高^[6].表面预处理是一种简便易行的表面改性方法,如果能找到合适的预处 理液,将会对金属锂电池的商品化起到很好的推动作用.本文根据1,3-二氧戊环是环醚的特点, 又选择了另外两种环醚1,4-二氧六环(1,4-diox-

收稿日期: 2009-04-20.

作者简介:高 鹏(1978-),男,讲师;

李 宁(1953一),女,教授,博士生导师.

ane,DOX)和四氢呋喃(Tetrahydrofuran,THF)进行研究.用这3种有机溶剂作为预处理液对锂电极进行表面预处理,通过电池的循环性能和放电性能测试,优化结果1,4-二氧六环为佳,然后以1,4-二氧六环为主体,对预处理液配方进行了进一步优化,得到了改性效果更好的处理液.

1 实 验

1.1 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(电池 级,厚度95μm,北京有色金属研究院生产)与集 流体电解铜网(电池专用,厚度50μm,100目,日 本宝纯公司生产)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(理论容量 30mAh)备用.将制备好的锂负极分别在1,3-二 氧戊环、1,4-二氧六环和四氢呋喃(均为分析 纯,上海化学试剂有限公司生产)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.

1.2 电池组装

以处理好的锂电极为负极,LiCoO₂为正极, 采用液态电解质,浓度为1 mol/L 的 LiPF₆ 溶液, *m*(EC):*m*(DMC):*m*(DEC) = 1:1:1,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.

1.3 电性能测试

将无表面处理和用3种有机溶剂处理后制备 好的钮扣电池在LAND电池测试系统(CT2001A 型,武汉金诺电子有限公司)上进行充放电性能 测试,循环规则如下:以0.5 mA(锂负极电流密度 0.325 mA/cm²)恒流充电至电压达4.2 V,以 4.2 V恒压充电1h或至电流降至0.02 mA止,静 置 5 min,以 1.0 mA(锂负极电流密度 0.65 mA/cm²)恒流放电至电压为 2.7 V,静置 5 min,跳转至第 1 步.循环期间室温为(24 ± 2)℃,相对湿度为 55 ± 5.为了防止偶然误差,每 种电池均制作 5 只进行性能测试.

1.4 在1,4-二氧六环基础上的改性

以1,4 - 二氧六环为主体,增加一定比例的 电解液及锂盐作预处理液,研究以下2种配方对 锂负极的表面改性效果.配方1为:1,4 - 二氧六 环(质量分数为70%)+电解液(质量分数为 30%);配方2为:1,4 - 二氧六环(质量分数为 70%)+电解液(质量分数为30%)+LiPF₆(饱和 溶液),1 mol/L的LiPF₆溶液,其中电解液配方为 *m*(EC):*m*(DMC):*m*(DEC)=1:1:1. 预处理、电 池组装和性能测试方法同上.

2 结果与讨论

2.1 3种有机溶剂改性效果比较

图1给出了负极无处理及用3种预处理液处 理等4种电池的放电容量衰减曲线.由图1可见, 负极无处理锂电池在第25次循环时容量迅速下 降,显然是锂枝晶引起电池内部发生短路所 致^[2].用1,3-二氧戊环及1,4-二氧六环处理 后,不但使锂的放电容量增加,使负极利用率提 高,而且循环寿命更是大大增长,均超过了100 次,容量衰减也比较平稳,说明其表面SEI 膜比较 稳定,不会过早生成枝晶.用四氢呋喃处理却对电 极产生了负面影响,容量和循环性能等各项指标 均很差.



图1 4种电池放电容量衰减曲线

负极利用率、循环效率及品质因数是衡量锂 电极循环性能的3个重要指标.为了便于比较,使 用首次放电容量作为电池实际容量进行利用率计 算,表1给出了各种电池的利用率和在放电深度 为80%(放电容量超过首次放电容量的80%, 80%DOD)的循环寿命内的循环效率及品质因数 对比.循环效率 *E* 为

$$E = S/B \times 100\%, \qquad (1)$$

品质因数 FOM (figure of merit)也称为锂的 转换次数,定义为一个锂原子转变成电化学非活 性时完成的循环次数,计算式为^[7]

$$FOM = S/C.$$
(2)

式中: *S* 为所有循环(80% DOD)放电容量之和; *B* 为所有循环充电容量之和; *C* 为锂负极理论容量.

无处理的锂电极由于其在电解液中不断地发 生表面膜破裂与修复,甚至产生枝晶和死锂,故利 用率和品质因数低,且严重破坏了电极的表面形 貌^[8].从表1可以看出,用1,3-二氧戊环及1,4 -二氧六环处理后,首次放电容量都有一定提高, 使负极利用率提高,锂的循环效率及品质因数也 有很大提高,且1,4 - 二氧六环处理后性能更好 一些.研究表明,稳定的 SEI 膜会对电极的循环稳 定性产生积极作用^[9].表中数据充分说明通过 1,3-二氧戊环及1,4-二氧六环的预处理能在锂金 属表面预先形成一层稳定性好的 SEI 膜,从而提 高了锂电极的循环性能.用四氢呋喃处理后,充电 容量有很大提高,但放电容量却有所下降,不可逆 容量损失很大,说明 THF 处理后生成的表面膜很 不稳定,在充电过程中需要消耗大量电解液和锂 以形成稳定 SEI 膜,故电解液中溶剂分解过多导 致容量下降^[10].

表1 首次	欠放电利用率及循环效率	、品质因数对比(80%DOD)
-------	-------------	----------	---------

处理方式	首次充电容量/mAh	首次放电容量/mAh	理论容量/mAl	↓利用率/%	循环效率/%	品质因数
无处理	5.312	4. 835	30	16. 1	95.1	20. 4
1,3-二氧戊环	5.759	5.119	30	17.1	98.4	62.5
1,4-二氧六环	5.614	5.256	30	17.5	98.5	66.7
四氢呋喃	7.680	4. 590	30	15.3	87.6	8.1

在电池性能的测试中,电池的容量及循环次数 不是衡量电池性能的唯一指标,还应综合考虑其电 压特性.为了比较1,3 - 二氧戊环及1,4 - 二氧六环 处理对放电性能的影响,图2给出了几种电池在第 15次、第50次及第80次循环的放电曲线.从图中可 以看出,用1,3 - 二氧戊环及1,4 - 二氧六环处理后, 放电平台电压比无处理的电池增加了近100 mV,前 50次循环中,二者的平台电压基本相等,第50次循 环仍保持在3.7 V 左右,区别是用1,4 - 二氧六环处 理后放电时间稍长一些. 而第80次循环则出现了较 明显的变化,此时1,3 - 二氧戊环处理要比1,4 - 二 氧六环处理低100 mV 左右,用1,3 - 二氧戊环处理 后,电压在3.6 V 以上的放电容量占总容量的 59.7%,而1,4 - 二氧六环处理后达到了73.0%,而且 放电时间也更长.

从以上分析来看,1,3 - 二氧戊环和1,4 - 二 氧六环处理可使锂电极循环性能及放电性能得到 提高,比较而言,1,4 - 二氧六环比1,3 - 二氧戊环 效果更好.分析主要原因有以下两点:1)1,3-二 氧戊环作电解液溶剂可形成具有弹性组分的 SEI 膜,使其非常柔韧,从而有效抑制枝晶^[11].所以电 极在1.3-二氧戊环和1.4-二氧六环中预处理 后,提前与预处理液反应形成一层性能优良的表 面膜,使电极性能得到提高.但1,3-二氧戊环存 储过程中容易聚合失效,限制了其作为电解液的 应用^[3]. 而用作预处理液则不存在此问题. 2) 锂 与1.3-二氧戊环反应生成的表面膜由烷基氧锂 CH₃OLi、CH₃CH₂OLi和弹性聚合组分LiOCH₂CH₂ $(OCH_2)_{,0}OX(X = Li, R)$ 等物质组成^[7],据此可 推断锂与1,4 - 二氧六环会反应生成 $CH_{2}CH_{2}OLi_{1}LiOCH_{2}CH_{2}(OCH_{2}CH_{2})_{n}OX (X =$ Li, R)等物质. 烷基氧锂是 SEI 膜的主要成分^[10]. 锂与1.3-二氧戊环反应生成的烷基氧锂有两种 成分,而与1,4-二氧六环生成的烷基氧锂只有 一种成分,因其成分更均一,故其性能更好.





2.2 在1,4-二氧六环基础上的优化

上面的研究结果显示用1,4 - 二氧六环进行 锂电极表面改性取得了较好的效果,但50次循环 后,随着循环次数的增加,其放电平台电压下降较快,说明其放电特性还不是很好,故以1,4-二氧 六环为预处理液主体,在其中添加一定比例的电 解液及锂盐作处理液进行了表面改性实验,即 1.4 中的配方1 和配方2.为了便于检验改进配方 的好坏,将2.1 中用1,4 - 二氧六环处理所得的 数据与用配方1 和配方2 处理所得的数据放在一 起来比较.

图 3 给出了 3 种电池的放电容量衰减曲线. 从图 3 中可以看出,用配方 1 和配方 2 处理后,前



图 3 3 种电池放电容量衰减曲线

30次循环的放电容量有所增加,之后放电容量都 相差不大,但增加了循环寿命.以超过4 mAh的 放电容量来比较循环寿命,配方1为110次,与 1,4-二氧六环的105次差不多,而配方2达到了 125次,增加了约20%.

表2给出了3种电池的首次放电利用率和在 80% DOD 内的循环寿命内的循环效率及品质因 数对比.从表中可以看出,用配方1和配方2处理 后,首次充放电容量都有所提高,使负极利用率提 高,配方2的效果更明显,利用率提高了近1%, 不可逆容量损失很低,说明锂负极在循环中与电 解液进一步形成 SEI 膜的过程中消耗的锂和电解 液溶剂更少.在整个循环过程中,用配方1处理 后,锂负极的循环效率及品质因数略有下降,用配 方2处理后,循环效率及品质因数都提高了,其中 品质因数达到76.9,可见此时锂的电化学活性大 大提高.

表 2	首次放电利用率及循环效率、	、品质因数对比((80%DOD)
-----	---------------	----------	----------

处理液	首次充电容量/mAh	首次放电容量/mAh	理论容量/mAh	利用率/%	循环效率/%	品质因数
1,4 - 二氧六环	5.614	5.256	30	17.5	98.5	66. 7
配方1	5.79	5.37	30	17.9	98.4	62.5
配方2	5.710	5.483	30	18.3	98.7	76.9

图 4 给出了 3 种电池在第 15 次、第 50 次及 第 80 次循环的放电曲线. 从图 4 中来看,第 15 次 循环放电平台变化不大,但第 50 次循环的放电曲 线却发生了很大的变化,配方 1 和配方 2 的放电 平台要明显高于单独用 1,4 - 二氧六环处理的放 电平台,第80次更是如此,配方2的放电平台仍 然在3.8 V左右,比1,4 - 二氧六环高了近 200 mV,大大改善了1,4 - 二氧六环处理后50次 循环以后放电特性不佳的缺点.





从以上分析来看,用配方1和配方2对锂负 极的处理效果要明显优于单独用1,4 - 二氧六环 处理,且配方2效果更好.分析主要原因有以下两 点:1)加电解液后,锂负极在表面预处理过程中 生成的表面膜组成发生了变化,除与1,4 - 二氧 六环生成的烷基氧锂外,还有与电解液生成的 LiCO₃等物质,这样做成电池后与电解液的相容性 更好,使锂负极在循环中与电解液进一步形成 SEI 膜的过程中消耗的锂离子更少.2)LiPF。可与 预处理液中的微量 H₂O 发生反应,生成 HF,据文 献[12]报道,锂负极表面膜外层的 LiOH、Li₂CO₃、 Li₂O 可与 HF 发生反应生成 LiF,当表面膜含有 LiF 时沉积锂的形态较均匀,可有效抑制枝晶的 生成,提高循环性能. 配方 2 中 LiPF。是饱和溶 液,生成的 LiF 更多一些,故配方 2 处理效果 更好.

3 结论与展望

1)用1,3-二氧戊环和1,4-二氧六环进行 浸泡预处理可在锂金属表面预先形成一层性能良 好的 SEI 膜,使锂电极循环性能及放电性能得到 较大提高.在四氢呋喃中处理却使电极性能下降. 比较而言,1,4-二氧六环处理后电极性能更好.

2)用配方1对锂电极进行表面处理大大改 善了单独用1,4-二氧六环处理后50次循环以 后放电特性不佳的缺点,但其他性能指标变化不 大.用配方2对锂电极进行表面处理后,不但电池 的放电性能优异,而且循环寿命及品质因数都有 明显提高,取得了较好的效果.

3)含氧原子多的环醚(1,3 - 二氧戊环、1,4 -二氧六环)处理效果要好于含氧原子少的环醚 (四氢呋喃),对称性高的环醚(1,4 - 二氧六环) 处理效果又好于对称性低的环醚(1,3 - 二氧戊 环),由此想到了冠醚.冠醚是含有多个氧的大环 醚,而且有很高的对称性,在冠醚中是否能找到更 好的预处理液呢?也希望更多的研究者能对此展 开研究.

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,2000,104:1228 - 1229.

- [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] 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.
- [5] 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.
- [6] 高鹏,朱永明,张翠芬,等. 1,3 二氧戊环对锂电极 的表面改性研究[J]. 电池工业,2009, 14(3):169 172.
- [7] 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: 249, 248.
- [8] 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.
- [9] 刘宇,王保峰,解晶莹,等. 二次锂电池中 SEI 膜的电 化学性能表征[J]. 无机材料学报,2003,18(3):307 -312.
- [10] 张联忠,徐强,杜萍. 影响锂离子蓄电池负极 SEI 膜 结构及性质的因素[J]. 电源技术,2008,32(1):59 -62.
- [11] AURBACH D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries [J]. J Power Sources, 2000, 89: 206 -218.
- [12] KANAMURA K, SHIRASHI S, TAKEHARA Z. Electrochemical deposition of uniform lithium on an Ni substrate in a nonaqueous electrolyte [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(9): L108 – L110.

(编辑 魏希柱)