

SEI膜的成膜机理及影响因素分析

概述：

在液态锂离子电池首次充放电过程中，电极材料与电解液在固液相界面上发生反应，形成一层覆盖于电极材料表面的钝化层。这种钝化层是一种界面层，具有固体电解质的特征，是电子绝缘体却是Li⁺的优良导体，Li⁺可以经过该钝化层自由地嵌入和脱出，因此这层钝化膜被称为“固体电解质界面膜”(solidelectrolyte-interface)，简称SEI膜。正极确实也有层膜形成，只是现阶段认为其对电池的影响要远远小于负极表面的SEI膜，因此本文着重讨论负极表面的SEI膜(以下所出现SEI膜未加说明则均指在负极形成的)。负极材料石墨与电解液界面上通过界面反应能生成SEI膜，多种分析方法也证明SEI膜确实存在，厚度约为100~120nm，其组成主要有各种无机成分如Li₂CO₃、LiF、Li₂O、LiOH等和各种有机成分如ROCO₂Li、ROLi、(ROCO₂Li)₂等。

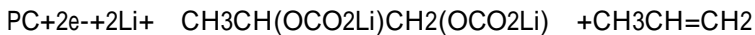
SEI膜的形成对电极材料的性能产生至关重要的影响。一方面，SEI膜的形成消耗了部分锂离子，使得首次充放电不可逆容量增加，降低了电极材料的充放电效率；另一方面，SEI膜具有有机溶剂不溶性，在有机电解质溶液中能稳定存在，并且溶剂分子不能通过该层钝化膜，从而能有效防止溶剂分子的共嵌入，避免了因溶剂分子共嵌入对电极材料造成的破坏，因而大大提高了电极的循环性能和使用寿命。因此，深入研究SEI膜的形成机理、组成结构、稳定性及其影响因素，并进一步寻找改善SEI膜性能的有效途径，一直都是世界电化学界研究的热点。

1. SEI膜的成膜机理

早在上世纪70年代，人们在研究锂金属二次电池时，就发现在金属锂负极上覆盖着一层钝化膜，这层膜在电池充放电循环中起着非常重要的作用，随着对这种现象研究的深入，研究者们提出了这层钝化膜大致的形成机理，并依靠这些机理，相继提出了几种钝化膜的模型。在这些模型当中，SEI膜模型得到人们普遍的应用，因此人们习惯于把这种钝化膜称为SEI膜。

1.1. 锂金属电池

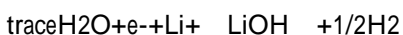
早期，人们对锂金属电池研究较多。对于锂金属电池负极上的钝化膜，一般认为是极其活泼的金属Li与电解液中的阴离子反应，反应产物(大多不溶)在金属锂表面沉积下来，形成一层足够厚的、能够阻止电子通过的钝化膜。典型的反应式有：

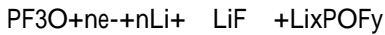
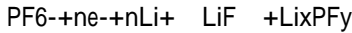
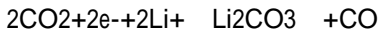
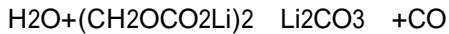


虽然该钝化膜也不足以阻止锂枝晶在充放电过程中的聚集，然而其研究结果对锂离子电池的机理研究有极其重要的指导意义。

1.2. 锂离子电池

锂离子电池一般用碳材料(主要是石墨)作负极，在SEI膜形成的过程中，负极表面所发生的反应与金属锂负极相类似。Aurbach等认为可能的反应是由EC、DMC、痕量水分及HF等与Li⁺反应形成(CH₂OCO₂Li)₂、LiCH₂CH₂OCO₂Li、CH₃OCO₂Li、LiOH、Li₂CO₃、LiF等覆盖在负极表面构成SEI膜，同时产生乙烯、氢气、一氧化碳等气体。主要的化学反应如下(电解液以EC/DMC+1mol/LLiPF₆为例)：





SEI膜持续生长，直到有足够的厚度和致密性，能够阻止溶剂分子的共插入，保证电极循环的稳定性。同时，气体的产生机理也推动了开口化工艺的优化。不过当前的研究仍处于定性阶段，深入至定量的研究及各种成分的影响分析，将成为下一步的研究重点及难点，其研究结果也将更富有指导意义。

2. SEI膜的影响因素

SEI膜作为电极材料与电解液在电池充放电过程中的反应产物，它的组成、结构、致密性与稳定性主要是由电极和电解液的性质决定，同时也受到温度、循环次数以及充放电电流密度的影响。

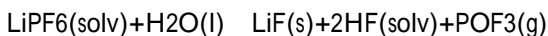
2.1 负极材料的影响

负极材料的各种性质，包括材料种类、电极组成及结构、形态特别是表面形态对SEI膜的形成有着至关重要的影响。人们对各种类型的碳负极材料，包括热解碳、碳纤维、石油焦、人造石墨和天然石墨等进行了深入研究，结果表明材料的石墨化程度和结构有序性不同，所形成SEI膜的各种性质也不同；即使对同一种碳材料，微粒的表面不同区域（基础和边缘面），所形成的SEI膜也有很大差异。Kang[9]对碳负极形成SEI膜进行了研究，分析表明在这几种碳材料中，热解碳形成的SEI层较厚，而高定向热解石墨(HOPG)上形成的SEI膜较薄。

Edstrom等对中间相碳微球(MCMB)和石墨作负极的SEI膜的热力学稳定性进行研究。实验证明，负极SEI膜的热稳定性是由碳电极的类型决定的。把电极进行升温处理，虽然各种碳负极剥落的起始温度基本一致，但剥落程度和受温度影响的范围却各不相同，这些差异主要是由电极的表面结构孔隙率和粒子大小不同造成的。

2.2. 电解质的影响

一般认为作为溶质的支持电解质盐比溶剂更易还原，还原产物成为SEI膜的一部分。在一些常用的电解质锂盐中LiClO₄的氧化性太强，安全性差。LiAsF₆对碳负极电化学性能最好，但其毒性较大。LiPF₆热稳定性差，60~80℃左右就有少量分解成为LiF。因此寻找新型锂盐的研究一直在不断进行中。电解质锂盐的主要差别在于阴离子种类不同，造成SEI膜的形成电位和化学组成有差别。用含Cl、F等元素的无机锂盐作电解质时，SEI膜中就会有这些电解质的还原物存在。实验表明[10]，在含有Cl和F的电解液中，SEI膜中的LiF、PF₃O的含量都很高，这可能LiCl是以下反应所致：



并且，无机锂盐的分解也可能直接生成这些化合物：



由于在热力学上生成无机锂化合物的倾向较大，故使得所生成的SEI膜能更稳定地存在，从而减弱SEI膜在电化学循环过程中的溶解破坏。阳离子对SEI膜也有明显影响。例如分别用LiPF₆和TBAPF₆(TBA⁺为四丁基铵离子)作电解质时，采用EIS分析发现后者的阻抗显著增大，这主要是因为TBA⁺体积较大，嵌入后使石墨层间距扩张较大，所以造成石墨电极的严重破坏。

2.3. 溶剂的影响

研究表明，电解液的溶剂对SEI膜有着举足轻重的作用，不同的溶剂在形成SEI膜中的作用不同。在PC溶液中，形成的SEI膜不能完全覆盖表面，电解液很容易在石墨表面反应，产生不可逆容量。在纯EC做溶剂时，生成的SEI膜主要成分是 $(\text{CH}_2\text{OCOOLi})_2$ ，而加入DEC或DMC后，形成的SEI膜的主要成分分别为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOLi}$ 和 Li_2CO_3 。显然，后二者形成的SEI膜更稳定。在EC/DEC和EC/DMC的混合体系中，EC是生成SEI膜的主要来源，只有EC发生了分解，DEC和DMC的主要作用是提高溶液的电导率和可溶性，而不在于参与SEI膜的形成。

有机电解质的溶剂一般需要具有高电导率、低粘度、高闪燃点和较高的稳定性等特点，这就要求溶剂的介电常数高，粘度小。烷基碳酸盐如PC、EC等极性很强，介电常数高，但粘度大，分子间作用力大，锂离子在其中移动速度慢。而线性酯，如DMC(二甲基碳酸酯)、DEC(二乙基碳酸酯)等粘度低，但介电常数也低，因此，为获得满足需求的溶液，人们一般都采用多种成分的混合溶剂如PC+DEC，EC+DMC等。

Peled等分析了采用几种不同配比的EC/PC、EC/DMC做溶剂时高温条件下SEI膜的嵌脱锂性能。研究表明，虽然室温下电解液中含有PC会在电极表面形成不均匀的钝化层，同时易于产生溶剂共嵌入而使碳电极破坏，但PC的加入却有利于提高电极高温循环性能，具体原因有待于进一步研究。

2.4.温度的影响

一般认为，高温条件会使SEI膜的稳定性下降和电极循环性能变差，这是因为高温时SEI膜的溶解和溶剂分子的共嵌入加剧，而低温条件下SEI膜趋于稳定。

Ishikawa在优化低温处理条件时发现，在-20℃时生成SEI膜循环性能最好，这是因为低温时形成的SEI膜致密、稳定，并且阻抗较低。Andersson则认为高温条件下，原来的膜进行结构重整，膜的溶解与重新沉积使新的膜具有多孔的结构，从而使得电解液与电极产生进一步接触并继续还原。目前在锂离子电池制造商中普遍采用的化成后在30—60℃之间保温老化，以改善电池的循环性能和优化电池的贮存性能，就是基于在较高温度下SEI膜的结构重整之说。

2.5.电流密度的影响

电极表面的反应是一个钝化膜形成与电荷传递的竞争反应。由于各种离子的扩散速度不同和离子迁移数不同，所以在不同的电流密度下进行电化学反应的主体就不相同，膜的组成也不同。Dollé在研究SEI膜时发现，电流密度对膜的厚度影响不大，却使得膜的组成截然不同。低电流密度时， Li_2CO_3 首先形成，而ROCOOLi则延迟到电极放电结束前才开始形成；高电流密度时，ROCOOLi没有在膜中出现，膜中只含有 Li_2CO_3 ，这使得膜的电阻变小，电容增大。

Hitoshi Ota等人在对以PC(碳酸丙烯酯)和ES(亚硫酸乙烯酯)基电解液系统的碳负极进行研学手段对SEI膜形成机理作了介绍。试验研究表明：SEI膜的产生主要是由PC和ES的分解而形成的，且ES在PC之前分解，SEI膜的组成结构主要取决于电流密度。如果电流密度高，SEI膜的无机组分首先在该高电位下形成，锂离子的插入开始，此后SEI膜的有机组分形成。而当电流密度较低时，从初始电位开始(1.5V, versus Li/Li+)，SEI的有机组分立即形成。

3. SEI膜的改性

根据SEI膜的形成过程、机理及其性能特征，人们采用各种方法对SEI膜进行改性，以求改善其嵌脱锂性能，延缓SEI膜的溶解破坏，增强稳定性，同时减少SEI膜形成过程中锂离子的损失。目前，对SEI膜的改性主要是通过对碳负极和电解液改性实现的。

3.1.碳负极改性

碳负极的改性方法有多种：包覆、机械研磨、表面成膜都是有效的方法。对石墨电极表面氧化、气体还原处理、高温热处理、惰性气体清洗以及低温预处理都能在一定程度上改善电极表面的SEI膜，增强其稳定性与循环性能，减少不可逆容量，增大充放电效率。

包覆是一种有效的改性方法，可以使负极的循环性能得到很大的改善。这主要归因于石墨外表面包上一层碳壳，能形成薄而致密的SEI膜，有效地抑制溶剂化锂离子的共嵌入，阻止循环过程中石墨层的脱落。

氧化也是一种优良的碳负极改性方法。氧化可以除去碳电极的表面活性高的部分，使电极的微孔增加，形成的SEI膜有利于Li离子的通过；同时它表层的氧化物部分能形成与电极键合的SEI膜，从而大大增强了膜的稳定性。

3.2. 电解液

在SEI膜的改性方面，电解液是另一个重要的方面。在选择合适电解液的基础上通过加入合适添加剂，能够形成更稳定的SEI膜，提高电极表层分子膜的稳定性，减少溶剂分子的共嵌入。

3.2.1 有机成膜添加剂

硫代有机溶剂是重要的有机成膜添加剂，包括亚硫酸基添加剂和磺酸酯添加剂。ES(ethylene sulfite, 亚硫酸乙烯酯)、PS(propylene sulfite, 亚硫酸丙烯酯)、DMS(dimethyl sulfite, 二甲基亚硫酸酯)、DES(diethyl sulfite, 二乙基亚硫酸酯)、DMSO(dimethyl sulfoxide, 二甲亚砜)都是常用的亚硫酸基添加剂，研究了发现添加剂活性基团的吸电子能力是决定添加剂在电极表面SEI膜形成电位的重要因素，而与Li⁺在电解液中的溶剂化状况无关。Ota等证实了亚硫酸基添加剂还原分解形成SEI膜的主要成分是无机盐Li₂S、Li₂SO₃或Li₂SO₄和有机盐ROSO₂Li，Wrodnigg等比较了不同亚硫酸基化合物的电化学性能，发现其在碳负极界面的成膜能力大小依次为：ES>PS>>DMS>DES，指出链状亚硫酸基溶剂不能用作PC基电解液的添加剂，因为它们不能形成有效的SEI膜，但可以与EC溶剂配合使用，高粘度的EC具有强的成膜作用，可承担成膜任务，而低粘度的DES和DMS可以保证电解液优良的导电性。磺酸酯是另一种硫代有机成膜添加剂，不同体积的烷基磺酸酯如1, 3-丙烷磺酸内酯、1, 4-丁烷磺酸内酯、甲基磺酸乙酯和甲基磺酸丁酯具有良好的成膜性能和低温导电性能，是近年来人们看好的锂离子电池有机电解液添加剂。

卤代有机成膜添加剂包括氟代、氯代和溴代有机化合物。这类添加剂借助卤素原子的吸电子效应提高中心原子的得电子能力，使添加剂在较高的电位条件下还原并有效钝化电极表面。卤代EC、三氟乙基膦酸[tris(2, 2, 2-trifluoroethyl)phosphite, 简称TTFP]、氯甲酸甲酯、溴代丁内酯及氟代乙酸基乙烷等都是这类添加剂。在PC基电解液中加入10%的1, 2-三氟乙酸基乙烷[1, 2-bis-(trifluoroacetoxy)-ethane, 简称BTE]后，电极在1.75V(vs.Li/Li⁺)发生成膜反应，可有效抑制PC溶剂分子的还原共插反应，并允许锂可逆地嵌入与脱嵌，提高碳负极的循环效率。氯甲酸甲酯、溴代丁内酯的使用也可以使碳负极的不可逆容量降低60%以上。

其它有机溶剂：碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate, 简称VC)是目前研究最深入、效果理想的有机成膜添加剂。Aurbach在1mol/L的LiAsF₆/EC+DMC(1/1)电解液中加入10%的VC后，利用分光镜观察电极表面，证实VC在碳负极表面发生自由基聚合反应，生成聚烷基碳酸锂化合物，从而有效抑制溶剂分子的共插反应，同时对正极无副作用。Matsuoka等研究了VC在1mol/L的LiAsF₆/EC+EMC(ethyl methyl carbonate, 乙基甲基碳酸酯)(1/2)电解液中的作用，证实VC可使高定向热解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, 简称HOPG)电极表面裂缝的活性点失去反应活性，在HOPG电极表面形成极薄的钝化膜(厚度小于10nm)，该钝化薄膜是由VC的还原产物组成，具有聚合物结构。另据Sony公司的专利报道，在锂离子电池非水电解液中加入微量苯甲醚或其卤代衍生物，能够改善电池的循环性能，减少电池的不可逆容量损失，这是因为苯甲醚和电解液中EC、DEC(diethyl carbonate, 二甲基碳酸酯)的还原分解产物RCO₃Li可以发生类似于酯交换的基团交换反应，生成CH₃OLi沉积于石墨电极表面，成为SEI膜的有效成分，使得SEI膜更加稳定有效，降低循环过程中用于修补SEI膜的不可逆容量。

3.2.2 无机成膜添加剂

优良的无机成膜添加剂的种类和数目至今仍然十分有限。CO₂在电解液中溶解度小，使用效果并不十分理想；相比之下，SO₂的成膜效果和对电极性能的改善十分明显，但与电池处于高电位条件下的正极材料相容性差，难以在实际生产中使用。无机固体成膜添加剂的研究最近也有了一些进展，Shin等在1mol/L，LiPF₆/EC+DMC体系中添加饱和Li₂CO₃后，电极表面产生的气体总量明显减少，电极可逆容量明显提高。Choi等利用SEM、EDX和FT-IR研究电极表面结构与组成的变化，认为SEI膜的形成是Li₂CO₃在电极表面沉积和溶剂还原分解共同作用的结果。Li₂CO₃的加入一方面有助于电极表面形成导电性能优良的SEI膜，同时也在一定程度上抑制了EC和DEC的分解反应。在LiClO₄作锂盐电解质的电解液中加入少量NaClO₄，也可以降低电极不可逆容量，改善循环性能，这是因为Na⁺的加入改变了电解液内部Li⁺的溶剂化状况和电极界面成膜反应的形式，SEI膜的结构得到了优化的缘故。

3.2.3 代表性成膜添加剂的比较

表1列出了一些代表性成膜添加剂的名称、作用体系、最佳用量和改进效果等情况，可见，虽然有效的成膜添加剂种类很多，但不同添加剂的作用体系、用量和改进效果的差别十分明显。

表1代表性成膜添加剂的比较

名称	状态	种类	作用体系	最佳用量	改进效果
ES	液体	有机物	PC	3% ~ 5%	首次充放电效率达 92.9%
PS	液体	有机物	PC	~ 5%	首次充放电效率接近 90%
VC	液体	有机物	EC+DMC	~ 2%	电极容量和寿命均明显提高
苯甲醚	液体	有机物	EC+DEC	~ 1.6%	首次充放电效率达 90%左右
N,N-二甲基三氟乙酰胺 DMTFA	液体	有机物	PC	~ 5%	有效抑制 PC 分子的嵌入
1,2-三氟乙酰基乙烷(BTE)	液体	有机物	PC	~ 10%	循环效率达 99.1%(5 次), 10 次后 可达 100.0%
碳酸氯乙烯酯(CI-EC)	液体	有机物	EC+PC	~ 5%	显示出了长的循环寿命, 充放电效率 可达 90%
12-冠-4 醚(12-Cr-4)	液体	有机物	EC+PC	0.35mol/L	改善 SEI 膜的结构和电极循环性能
SO ₂	气体	无机物	PC, DMC, EC	~ 20%	大幅度提高电极可逆容量
CO ₂	气体	无机物	PC	饱和	明显改善电极循环性能
Li ₂ CO ₃	固体	无机物	EC+DEC	饱和	减少气体生成和电极首次不可逆容 量.

4.展望

在锂离子电池二次电池中，电池的充放电都是通过锂离子在负极嵌脱过程而完成的，由于锂离子的嵌入过程必然经由覆盖在碳负极上的SEI膜，因此SEI膜的特性决定了嵌脱锂以及碳负极电解液界面稳定的动力学，也就决定了整个电池的性能，如循环寿命、自放电、额定速率以及电池的低温性能等。因而可通过电池材料的不断改性和开发新的溶剂及添加剂来提高SEI膜的性能。正极材料的SEI膜现在研究的还很少，不过关注度在不断提高；关于研究SEI膜的新技术、新方法也尚待扩展。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/133598.html>