

## • 研究论文 •

温度对 LiCoO<sub>2</sub> 中锂离子嵌脱过程的影响庄全超<sup>a,b</sup> 魏国祯<sup>b</sup> 许金梅<sup>b</sup> 樊小勇<sup>b</sup> 董全峰<sup>b</sup> 孙世刚<sup>\*,b</sup><sup>(a)</sup> 中国矿业大学材料科学与工程学院 徐州 221116)<sup>(b)</sup> 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学化工学院化学系 厦门 361005)

**摘要** 运用电化学阻抗谱(EIS)研究了 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC(碳酸乙烯酯):DEC(碳酸二乙酯):DMC(碳酸二甲酯)和 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC(碳酸丙稀酯):DMC+5% VC(碳酸亚乙烯酯)电解液中 0~30 °C 范围内的阻抗谱特征、固体电解质相界面(SEI)膜阻抗、电子电阻和电荷传递电阻等随温度的变化。结果表明, LiCoO<sub>2</sub> 正极的阻抗谱特征随温度变化, 当温度升高其低频区域在上述两种电解液中分别于 10 和 20 °C 出现反映锂离子固态扩散的斜线。测得 LiCoO<sub>2</sub> 正极在上述两种电解液中, 锂离子迁移通过 SEI 膜的离子跳跃能垒平均值分别为 37.74 和 26.55 kJ/mol; 电子电导率的热激活能平均值分别为 39.08 和 53.81 kJ/mol; 嵌入反应活化能平均值分别为 68.97 和 73.73 J/mol。

**关键词** 锂离子电池; LiCoO<sub>2</sub>; 固体电解质相界面膜; 电子电阻; 电荷传递电阻

Effects of Temperature on the Intercalation-Deintercalation Process of Lithium Ion in LiCoO<sub>2</sub>ZHUANG, Quan-Chao<sup>a,b</sup> WEI, Guo-Zhen<sup>b</sup> XU, Jin-Mei<sup>b</sup> FAN, Xiao-Yong<sup>b</sup>  
DONG, Quan-Feng<sup>b</sup> SUN, Shi-Gang<sup>\*,b</sup><sup>(a)</sup> School of Materials Science and Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116)<sup>(b)</sup> State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The temperature dependent properties of the impedance spectral characters, the electronic resistance, the resistances of the SEI (solid electrolyte interphase) film as well as the charge transfer reaction of the LiCoO<sub>2</sub> electrode in 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC (ethylene carbonate):DEC (diethyl carbonate):DMC (dimethyl carbonate) and 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC (propylene carbonate):DMC+5% VC (vinylene carbonate) electrolyte solutions were studied and reported. The temperature was varied from 0 to 30 °C. The studies of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) revealed that, the common EIS features of the LiCoO<sub>2</sub> electrode in the 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC and 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC electrolyte solutions were related to the temperature, and a straight line reflecting solid state Li ion diffusion in the bulk of active mass appeared at 10 and 20 °C, respectively. In 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC and 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC electrolyte solutions, the energy barriers for the ion jump relating to migration of lithium ions through the SEI film of the LiCoO<sub>2</sub> electrode were determined to be 37.74 and 26.55 kJ/mol, the thermal active energy of the electronic conductivities to be 39.08 and 53.81 kJ/mol, and the intercalation-deintercalation reaction active energies to be 68.97 and 73.73 kJ/mol, respectively.

**Keywords** lithium-ion battery; LiCoO<sub>2</sub>; SEI film; electronic resistance; charge transfer reaction resistance

\* E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

Received September 21, 2007; revised November 13, 2007; accepted November 27, 2007.

国家重点基础研究和发展规划“973”项目(No. 2002CB211804)资助项目。

锂离子电池的充放电是通过锂离子在正负极间的脱出和嵌入来实现的. 充电时, 正极中的锂离子从基体中脱出, 嵌入负极; 放电时, 锂离子从负极中脱出, 嵌入正极. 材料的充放电容量、循环稳定性等重要的性能, 均与锂离子的脱出和嵌入过程密切相关. 因此, 研究正负极活性物质嵌脱锂过程一直是锂离子电池材料研究的热门课题<sup>[1-5]</sup>. LiCoO<sub>2</sub> 是目前最为重要的锂离子电池正极材料之一, 在过去的十几年中, LiCoO<sub>2</sub> 一直是商品化锂离子电池的主导正极材料<sup>[6-8]</sup>. 电化学阻抗谱 (Electrochemical impedance spectroscopy, 简称 EIS) 是研究电极/电解质界面发生的电化学过程的最有力工具之一, 广泛应用于研究锂离子在嵌合物电极材料中的嵌入过程. 我们在前期的研究中, 运用 EIS 研究了 LiCoO<sub>2</sub> 正极的首次嵌脱锂过程<sup>[9]</sup>. 发现 LiCoO<sub>2</sub> 正极在首次嵌脱锂过程中 4.2 V 以上由于过充电反应, 固体电解质相界面 (SEI) 膜会迅速增厚; 在 Li/LiCoO<sub>2</sub> 电池体系中, EIS 中的感抗是由于存在 LiCoO<sub>2</sub>/Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 浓差电池引起的; 电荷传递电阻随电极电位的变化可较好地用兰谬尔嵌入等温式和弗鲁姆金嵌入等温式描述, 测得 LiCoO<sub>2</sub> 电极中锂离子嵌脱反应电荷传递的对称因子  $\alpha=0.5$ .

在本文中, 我们运用 EIS 研究了在 0~30 °C 范围内, LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 和 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中随温度升高阻抗谱特征发生的变化, 选取适当的等效电路拟合实验所得的 EIS 数据, 分析了锂离子嵌脱过程中 SEI 膜阻抗、电子电阻和电荷传递电阻随温度的变化, 并测定了相关的动力学参数.

## 1 实验部分

实验在 2025 扣式电池中完成, 金属锂片作为对电极, LiCoO<sub>2</sub> 正极按 80% 的活性材料 (天津巴莫科技股份有限公司), 10% 的 PVDF-HFP 粘合剂 (Kynar FLEX LBG, Elf-atochem, USA), 3% 的导电碳黑和 7% 石墨 (上海杉杉科技有限公司) 的质量百分比组成. 电解液为 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC (碳酸乙烯酯):DEC (碳酸二乙酯):DMC (碳酸二甲酯) 和 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC (碳酸丙稀酯):DMC+5% VC (碳酸亚乙烯酯) (体积比 1:1:1) (张家港国泰华荣化工新材料公司).

EIS 测试在 EG&G 2263-1 型电化学综合测试仪 (Princeton applied research, USA) 上完成, 测试频率范围 10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup> Hz, 交流信号振幅为 5 mV. 在进行阻抗测试前, 首先对待测电池在 25 °C 下进行 10 周的充放电循环, 充放电倍率为 0.1 C, 电压范围为 3.5~4.2 V, 以确保在 LiCoO<sub>2</sub> 正极表面形成稳定的 SEI 膜和降低金属锂

负极对测试结果的影响; 然后电极在极化电位平衡 2 h. 实验中获得阻抗数据用 Zview 软件进行拟合.

## 2 结果与讨论

### 2.1 LiCoO<sub>2</sub> 正极在温度升高过程中的 EIS 谱基本特征

图 1 和 2 分别为 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 和 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中, 4.05 和 4.14 V 时 EIS 随温度升高发生的变化. 可以看出, 0 °C 时 LiCoO<sub>2</sub> 正极在上述两种电解液中, 具有相近的 EIS 谱特征, EIS 的 Nyquist 图在整个测试频率范围内可分为三部分, 即高频区域、中频区域和低频区域各存在一个半圆. 随温度的升高 LiCoO<sub>2</sub> 正极在上述两种电解液中的 EIS 谱特征变化略有不同, 10 °C 时在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 电解液中, Nyquist 图的低频区域开始出现一斜线; 而在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中, 20 °C 时 Nyquist 图的低频区域才开始出现一斜线, 与在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 电解液中相比, 说明在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中锂离子的嵌脱较为困难. 在温度进一步升高的过程中, 低频区域的斜线逐渐向高频区域发展, 但 EIS 的谱特征没有发生明显改变. 此时的 Nyquist 图由 4 部分组成, 即高频区域、中频区域和中低频区域各存在一个半圆, 低频区域为一条斜线. 我们的前期研究工作指出<sup>[10]</sup>, 高频区域半圆与 SEI 膜有关, 中频区域半圆与 LiCoO<sub>2</sub> 材料的电子电导有关, 中低频区域半圆与电荷传递过程有关, 而低频区域的斜线则反映了锂离子在 LiCoO<sub>2</sub> 材料中的固态扩散过程. 其等效电路如图 3 所示,  $R_s$  代表欧姆电阻,  $R_{SEI}$ ,  $R_e$  和  $R_{ct}$  分别为 SEI 膜电阻、电子电阻和电荷传递电阻, SEI 膜电容  $C_{SEI}$ 、电子电阻相关电容  $C_e$ 、双电层电容  $C_{dl}$  以及扩散阻抗分别用恒相角元件 (CPE)  $Q_{SEI}$ ,  $Q_e$ ,  $Q_{dl}$  和  $Q_D$  表示. CPE 的导纳响应表达式如下:

$$Y = Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j Y_0 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (1)$$

其中  $\omega$  为角频率,  $j$  为虚数单位  $\sqrt{-1}$ . 当  $n=0$  时, CPE 相当于一个电阻; 当  $n=1$ , CPE 相当于一个电容. 使用图 3 所示的等效电路对实验中获得 EIS 进行了拟合, 拟合过程中我们根据 EIS 低频区域是否存在与扩散相关的斜线, 通过添减  $Q_D$  实现对不同温度下 EIS 的拟合.

### 2.2 温度对 LiCoO<sub>2</sub> 正极表面 SEI 膜的影响

根据 SEI 模型原理, 锂离子通过 SEI 膜迁移的动力学过程可用表征离子在固体中迁移过程的等式 (2) 描述<sup>[11,12]</sup>.

$$i = 4zFacv \exp(-W/RT) \sinh(azFE/RT) \quad (2)$$

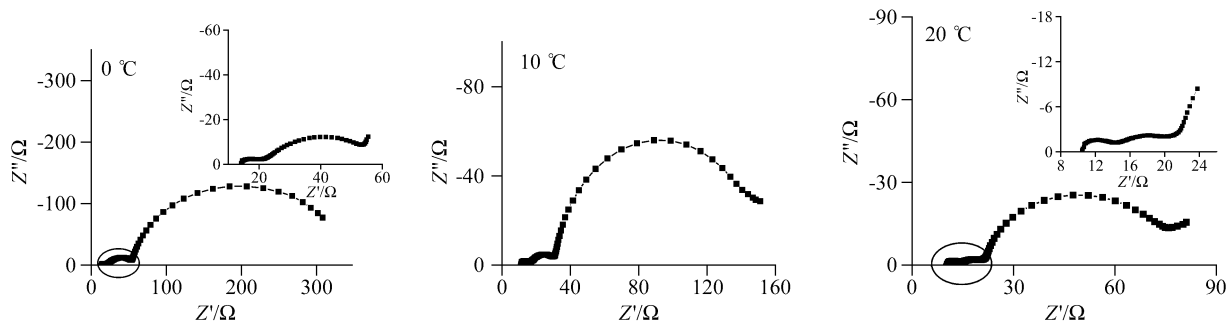


图1 4.05 V时, LiCoO<sub>2</sub>正极在1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC电解液中EIS随温度升高的变化

Figure 1 Variation of impedance spectra with temperature for the LiCoO<sub>2</sub> electrode at 4.05 V in 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC electrolyte solution

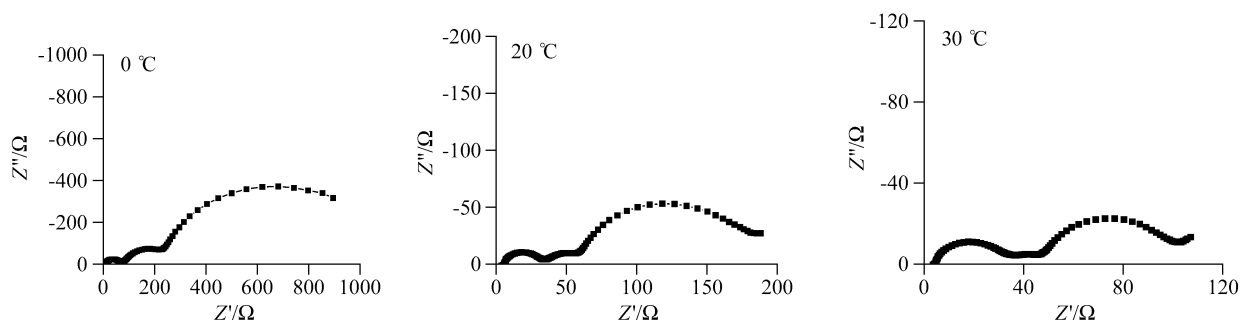


图2 4.14 V时, LiCoO<sub>2</sub>正极在1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC电解液中EIS随温度升高的变化

Figure 2 Variation of impedance spectra with temperature for the LiCoO<sub>2</sub> electrode at 4.14 V in 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC electrolyte solution

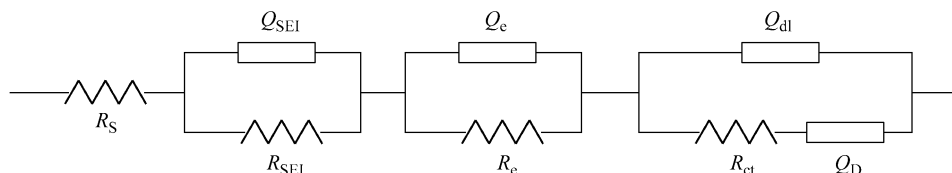


图3 LiCoO<sub>2</sub>正极的EIS等效电路

Figure 3 Equivalent circuits used for analysis of impedance spectra of LiCoO<sub>2</sub> electrode

其中  $a$  为离子跳跃半距离(the jump's half distance),  $\nu$  为晶格振动频率,  $z$  是离子电荷, 对锂离子来说等于1;  $W$  是离子跳跃能垒,  $c$  是离子的浓度,  $E$  是电场强度,  $F$  是 Faraday 常数.

当所有的电势降都发生在 SEI 膜上时,

$$\eta = \eta_{\text{SEI}} = El \quad (3)$$

其中  $\eta$  为过电位,  $l$  为 SEI 的厚度.

在低电场强度下, 即当施加的电压较小时, 对(2)式进行线性化可得,

$$i = (4z^2F^2a^2cv/RT)\exp(-W/RT)\eta \quad (4)$$

从而, SEI 膜电阻  $R_{\text{SEI}}$  可表示为

$$R_{\text{SEI}} = (RT/4z^2F^2a^2cv)\exp(W/RT) \quad (5)$$

对(5)式进一步变换可得,

$$\ln R_{\text{SEI}} = \ln(RT/4z^2F^2a^2cv) + W/RT \quad (6)$$

从(6)式可以得到,  $\ln R_{\text{SEI}}$  随  $T^{-1}$  呈线性变化.

图4为 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 电解液中  $\ln R_{\text{SEI}}$  随  $T^{-1}$  的变化.  $\ln R_{\text{SEI}} \sim T^{-1}$  呈较好线性变化关系, 从图4中的直线斜率计算得到 4.05, 4.065 和 4.17 V 时的  $W$  值分别为 36.32, 38.78 和 38.13 kJ/mol, 其平均值为 37.74 kJ/mol. 上述结果表明, LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 电解液中,  $W$  的值随电极电位改变较小, 显示其表面 SEI 膜非常稳定, 电极电位的改变对其几乎没有影响. 图5为 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中  $\ln R_{\text{SEI}}$  随  $T^{-1}$  的变化,  $\ln R_{\text{SEI}} \sim T^{-1}$  的线性较差, 指示 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L

LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中, 其表面 SEI 膜稳定较差, 随温度的改变, SEI 膜结构和组成可能发生了改变, 这可能是由于温度的升高造成电解液的氧化或 SEI 膜组分分解所致. 从图 5 中的直线斜率计算得到, 4.03, 4.08 和 4.14 V 时  $W$  的值分别为 22.68, 24.35 和 32.62 kJ/mol, 其平均值为 26.55 kJ/mol. 对比 LiCoO<sub>2</sub> 正极在上述两种电解液中  $W$  的平均值, 可以得出在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中, 锂离子通过 SEI 膜的迁移对温度更为敏感.

### 2.3 温度对 LiCoO<sub>2</sub> 正极电子电导的影响

电导率  $\sigma$  与温度的关系通常由 Arrhenius 方程给出:

$$\sigma = A \exp(-E_a/RT) \quad (7)$$

其中  $A$  为指前因子,  $E_a$  为热激活能.

电阻  $R$  与电导率  $\sigma$  有如下关系:

$$R = \frac{S}{\sigma L} \quad (8)$$

其中  $L$  为材料厚度,  $S$  为材料面积. 从而,

$$R = \frac{S}{AL} \exp(E_a/RT) \quad (9)$$

对(9)式进一步变换可得

$$\ln R = \ln \frac{S}{AL} + \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

从(10)式可以得出,  $\ln R_e$  随  $T^{-1}$  同样呈线性变化.

图 6 和 7 分别为 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 和 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中  $\ln R_e$  随  $T^{-1}$  的变化. 可以看出, 在上述两种电解液中,  $\ln R_e \sim T^{-1}$  均呈较好的线性变化关系. 从图 6 和 7 中的直线斜率计算得到, LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 电解液中 4.05, 4.065 和 4.17 V 时的  $E_a$  分别为 40.50, 36.65 和 40.10 kJ/mol, 其平均值为 39.08 kJ/mol; 在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中 4.03, 4.08 和 4.14 V 时的  $E_a$  分别为 55.56, 52.96 和 52.91 kJ/mol, 其平均值为 53.81 kJ/mol. 上述结果表明, LiCoO<sub>2</sub> 正极在上述两种电解液中  $E_a$  的平均值不同, 显示  $E_a$  与电解液的组成有关, 我们推测这可能与 LiCoO<sub>2</sub> 正极在电解液中贮存过程中, 其活性材料会自发地与电解液发生反应, 导致材料的分解, 生成电化学惰性的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 有关<sup>[13,14]</sup>.

### 2.4 温度对电荷传递过程的影响

锂离子在 LiCoO<sub>2</sub> 中的嵌脱过程可表示为:

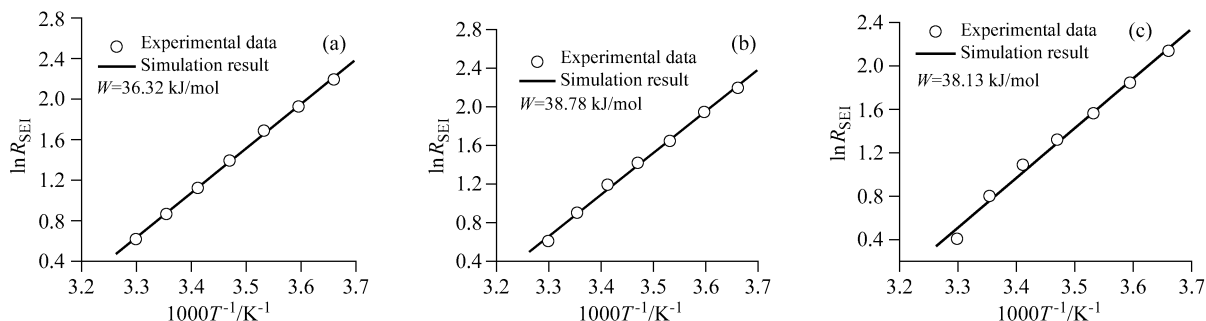


图 4 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 电解液中表面 SEI 膜电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线

Figure 4 Variations of the logarithm of  $R_{SEI}$  of LiCoO<sub>2</sub> electrode with  $1/T$  in 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC electrolyte solution (a) 4.05 V, (b) 4.065 V, (c) 4.17 V

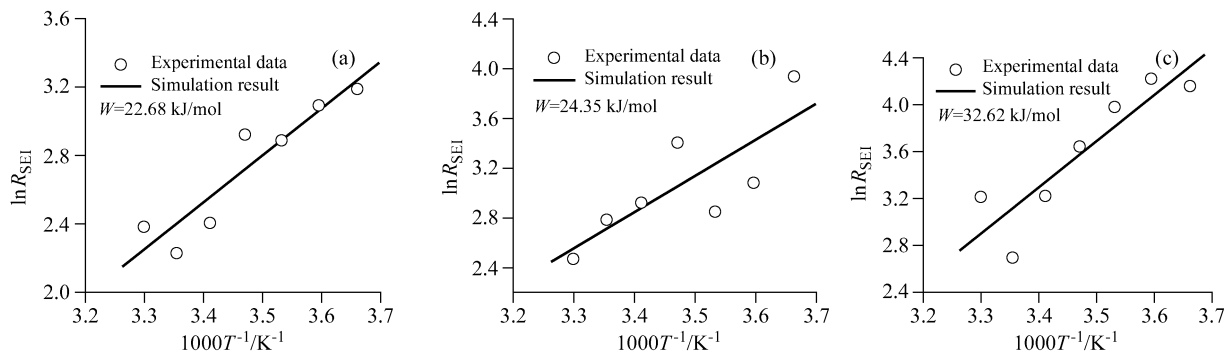


图 5 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中表面 SEI 膜电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线

Figure 5 Variations of the logarithm of  $R_{SEI}$  of LiCoO<sub>2</sub> electrode with  $1/T$  in 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC electrolyte solution (a) 4.03 V, (b) 4.08 V, (c) 4.14 V

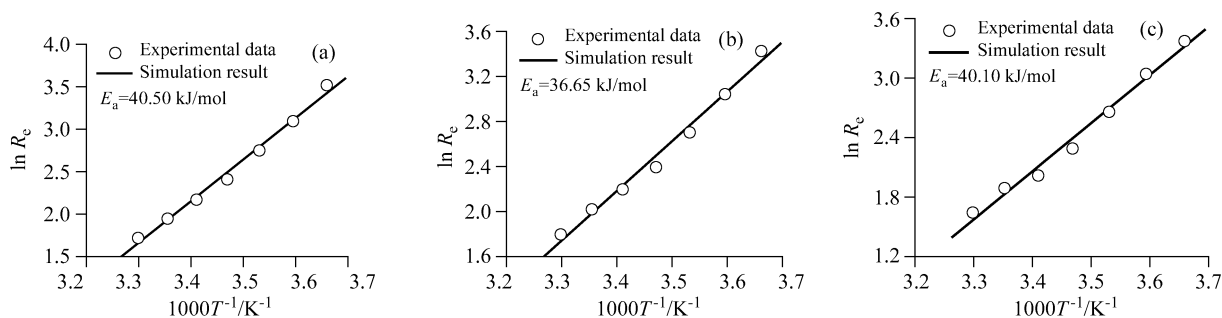


图6 LiCoO<sub>2</sub>正极在1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 电解液中电子电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线

Figure 6 Variations of the logarithm of  $R_e$  of LiCoO<sub>2</sub> electrode with  $1/T$  in 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC electrolyte solution  
(a) 4.05 V, (b) 4.065 V, (c) 4.17 V

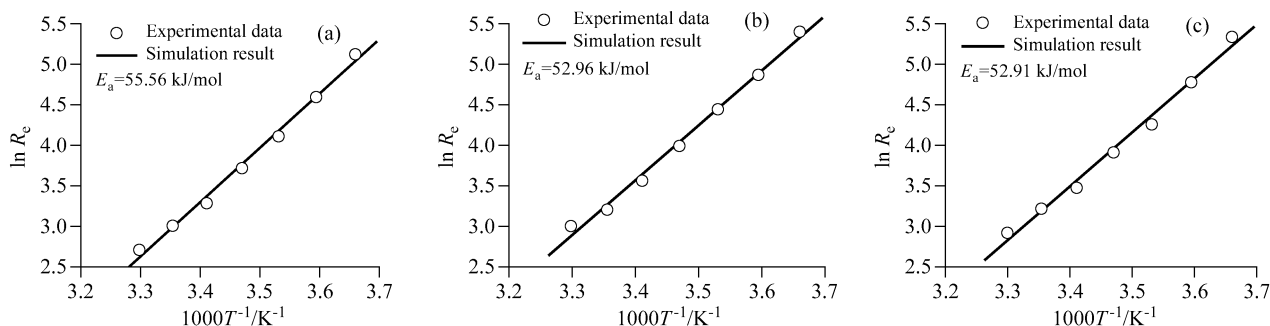


图7 LiCoO<sub>2</sub>正极在1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC + 5% VC 电解液中电子电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线

Figure 7 Variations of the logarithm of  $R_e$  of LiCoO<sub>2</sub> electrode with  $1/T$  in 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC + 5% VC electrolyte solution  
(a) 4.03 V, (b) 4.08 V, (c) 4.14 V

假定正向反应(锂离子嵌入反应)的速度正比于  $c_T(1-x)$  和电极表面溶液中的锂离子浓度  $M^+$ , 这里  $c_T(1-x)$  表示 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 内待嵌入的自由位置,  $x$  为嵌锂度(the intercalation level),  $c_T$  为在 LiCoO<sub>2</sub> 中锂离子的最大嵌入浓度(单位 mol/cm<sup>3</sup>). 反向反应(锂离子脱嵌反应)的速度正比于  $c_T x$ ,  $c_T x$  为已经被锂离子占有的位置, 因此正向反应速率  $r_f$  和反向反应速率  $r_b$  可表示为<sup>[15,16]</sup>:

$$r_f = k_f c_T (1-x) M^+ \quad (12)$$

$$r_b = k_b c_T x \quad (13)$$

从而

$$i = r_f - r_b = n F c_T [k_f (1-x) M^+ - k_b x] \quad (14)$$

其中  $n$  为反应中转移的电子数.

锂离子嵌入引起的 LiCoO<sub>2</sub> 的摩尔嵌入自由能  $\Delta G_{\text{int}}$  的变化可表示为

$$\Delta G_{\text{int}} = a + gx \quad (15)$$

其中  $a$  和  $g$  分别为与每个嵌入位置周围嵌基的相互作用、两个临近的嵌入锂离子之间相互作用有关的常数.

按照活化络合理论, 并考虑上述锂离子嵌入引起的 LiCoO<sub>2</sub> 的摩尔嵌入自由能  $\Delta G_{\text{int}}$  的变化, 则  $k_f$  和  $k_b$  与电位的关系是<sup>[15]</sup>

$$k_f = k_f^0 \exp \left[ \frac{-\alpha (nFE + \Delta G_{\text{int}})}{RT} \right] \quad (16)$$

$$k_b = k_b^0 \exp \left[ \frac{(1-\alpha)(nFE + \Delta G_{\text{int}})}{RT} \right] \quad (17)$$

其中  $\alpha$  为电化学反应对称因子,  $k_b^0$  和  $k_f^0$  分别为由化学因素决定的正向和反向反应的反应速率常数, 它与由化学因素决定的反应活化能的关系可由 Arrhenius 公式给出:

$$k_f^0 = A_f \exp \left( \frac{-\Delta G_{0c}}{RT} \right) \quad (18)$$

$$k_b^0 = A_b \exp \left( \frac{-\Delta G_{0a}}{RT} \right) \quad (19)$$

由(16)和(17)式可得

$$i = n F c_T \left\{ k_f^0 (1-x) M^+ \exp \left[ \frac{-\alpha (nFE + \Delta G_{\text{int}})}{RT} \right] - k_b^0 x \exp \left[ \frac{(1-\alpha)(nFE + \Delta G_{\text{int}})}{RT} \right] \right\} \quad (20)$$

在平衡时,  $E = E_c$ , 总电流  $i = 0$ , 因此交换电流密度  $i_0$  可表示为

$$i_0 = nF c_T k_f^0 (1-x) M^+ \exp\left[\frac{-\alpha(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right] = nF c_T k_b^0 x \exp\left[\frac{(1-\alpha)(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right] \quad (21)$$

从而

$$i_0 = nF c_T k_0 (M^+)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha \quad (22)$$

其中  $k_0$  为标准反应速率常数，它与系统标准电极电位  $E_0$  有如下关系：

$$k_0 = k_f^0 \exp\left[\frac{-\alpha(nFE_0 + \Delta G_{int})}{RT}\right] = k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)(nFE_0 + \Delta G_{int})}{RT}\right] \quad (23)$$

电荷传递电阻被定义为

$$R_{ct} = RT/nFi_0 \quad (24)$$

从(20)和(22)式可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_T k_0 (M^+)^{1-\alpha} (1-x)^{1-\alpha} x^\alpha} \quad (25)$$

从(18), (23)和(25)式可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_T A_f (M^+)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha} \exp\left[\frac{\Delta G_{0c} + \alpha(nFE_0 + \Delta G_{int})}{RT}\right] \quad (26)$$

定义嵌入反应活化能  $\Delta G$  为

$$\Delta G = \Delta G_{0c} + \alpha(nFE_0 + \Delta G_{int}) = \Delta G_{0c} + \alpha(nFE_0 + a + gx) \quad (27)$$

将(27)式代入(26)式可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_T A_f (M^+)^{1-\alpha} (1-x)^{1-\alpha} x^\alpha} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (28)$$

对(28)式进一步变换可得

$$\ln R_{ct} = \ln \frac{R}{n^2 F^2 c_T A_f (M^+)^{1-\alpha} (1-x)^{1-\alpha} x^\alpha} + \frac{\Delta G}{RT} - \ln \frac{1}{T} \quad (29)$$

当  $1/T$  很小时，对  $\ln(1/T)$  进行泰勒级数展开，并忽略高次方项，则(29)式可变换为

$$\ln R_{ct} = \ln \frac{R}{n^2 F^2 c_T A_f (M^+)^{1-\alpha} (1-x)^{1-\alpha} x^\alpha} + \frac{\Delta G - R}{RT} + 1 \quad (30)$$

从式(30)可以得到，在恒定电极电位和相对较高的温度下，即  $x$  保持不变和  $1/T$  很小时， $\ln R_{ct}$  随  $T^{-1}$  也呈线性变化。

图 8 和 9 分别为 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 和 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中  $\ln R_{ct}$  随  $T^{-1}$  的变化。LiCoO<sub>2</sub> 正极在上述两种电解液中， $\ln R_{ct} \sim T^{-1}$  均呈现较好的线性关系。从图 8 和 9 中的直线斜率计算得到，LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 电解液中 4.05, 4.065 和 4.17 V 时的  $\Delta G$  分别为 67.40, 69.80 和 69.71 kJ/mol，其平均值为 68.97 kJ/mol；在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中 4.03, 4.08 和 4.14 V 时的  $\Delta G$  分别为 76.93, 70.17 和 74.10 kJ/mol，其平均值为 73.73 kJ/mol。上述结果指出，在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 和 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+

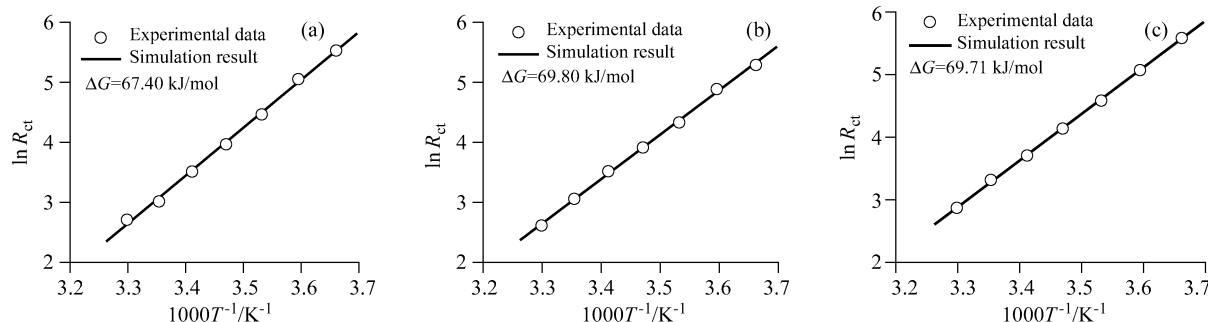


图 8 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 电解液中电荷传递电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线

Figure 8 Variations of the logarithm of  $R_{ct}$  of LiCoO<sub>2</sub> electrode with  $1/T$  in 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC electrolyte solution (a) 4.05 V, (b) 4.065 V, (c) 4.17 V

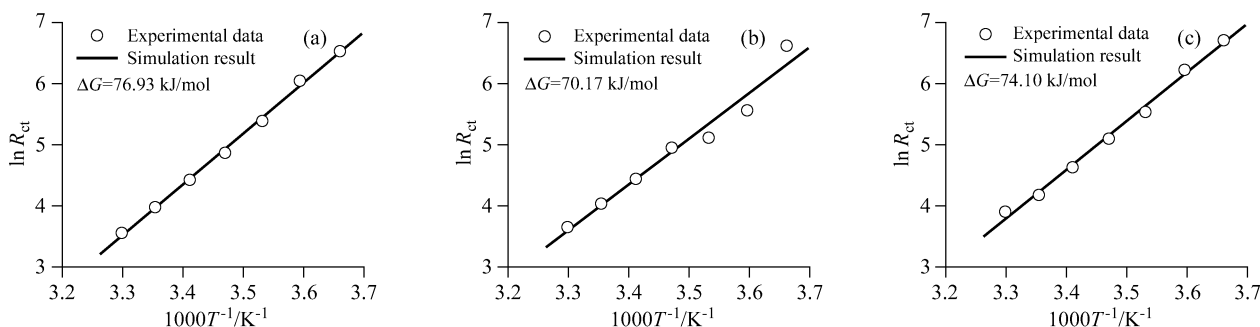


图9 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中电荷传递电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线

Figure 9 Variations of the logarithm of  $R_{ct}$  of LiCoO<sub>2</sub> electrode with  $1/T$  in 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC electrolyte solution  
(a) 4.03 V, (b) 4.08 V, (c) 4.14 V

5% VC 电解液中  $\Delta G$  随电极电位的变化都是没有规律的, 这显然是由于电极电位的升高一方面会使  $nFE_0$  增大, 另一方面又会使  $gx$  减小引起的. LiCoO<sub>2</sub> 正极在上述两种电解液中  $\Delta G$  的平均值不同, 表明在上述两种电解液中由化学因素决定的反应活化能的不同, 这可能与锂离子在迁移通过 SEI 膜前, 由于电解液种类的不同, 锂离子去溶剂化所需能量不同有关<sup>[17]</sup>.

### 3 结论

运用 EIS 研究了 LiCoO<sub>2</sub> 正极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 和 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC:DMC+5% VC 电解液中 0~30 °C 范围内 EIS 谱特征、SEI 膜阻抗、电子电阻和电荷传递电阻等随温度的变化. 结果表明, EIS 谱特征与温度有关. 随温度升高, 其低频区域在上述两种电解液中分别于 10 和 20 °C 出现反映锂离子固态扩散的斜线. 测得 LiCoO<sub>2</sub> 正极在上述两种电解液中, 锂离子迁移通过 SEI 膜的离子跳跃能垒平均值分别为 37.74 和 26.55 kJ/mol; 电子电导率的热激活能平均值分别为 39.08 和 53.81 kJ/mol; 嵌入反应活化能平均值分别为 68.97 和 73.73 kJ/mol.

### References

- Lu, D. S.; Li, W. S. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 225 (in Chinese).  
(吕东生, 李伟善, 化学学报, **2003**, *61*, 225.)
- Pollak, E.; Salitra, G.; Baranchugov, V.; Aurbach, D. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11437.
- Lu, D.; Li, W.; Zuo, X.; Yuan, Z.; Huang, Q. *J. Phys. Chem.*

*C* **2007**, *111*, 12067.

- Broussely, M.; Biensan, P.; Simon, B. *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 3.
- Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4630.
- Johnson, B. A.; White, R. E. *J. Power Sources* **1998**, *70*, 48.
- Antolini, E. *Solid State Ionics* **2004**, *170*, 159.
- Chen, Z.; Dahn, J. R. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1079.
- Zhuang, Q. C.; Xu, J. M.; Fan, X. Y.; Wei, G. Z.; Dong, Q. F.; Jiang, Y. X.; Huang, L.; Sun, S. G. *Sci. China, Ser. B* **2007**, *37*, 18 (in Chinese).  
(庄全超, 许金梅, 樊小勇, 魏国祯, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚, 中国科学 B 辑, **2007**, *37*, 18.)
- Zhuang, Q. C.; Xu, J. M.; Fan, X. Y.; Jiang, Y. X.; Dong, Q. F.; Huang, L.; Sun, S. G. *Chin. Sci. Bull.* **2007**, *52*, 147 (in Chinese).  
(庄全超, 许金梅, 樊小勇, 姜艳霞, 董全峰, 黄令, 孙世刚, 科学通报, **2007**, *52*, 147.)
- Peled, E. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047.
- (a) *Electrochemistry of Metals and Semiconductors: The Application of Solid State Science to Electrochemical Phenomena*, Eds.: Diggle, J. W.; Vijn, A. K., Marcel Dekker, New York, **1973**.  
(b) *The Anodic Behavior of Metals and Semiconductors Series: Oxides and Oxide Films*, Vol. 4, Marcel Dekker, New York, **1976**.
- Wang, Z.; Huang, X.; Chen, L. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1641.
- Wang, Z.; Chen, L. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 254.
- Li, Y.; Wu, H. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 157.
- Barrel, G.; Diard, J. P.; Montella, C. *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 239.
- Kobayashi, S.; Uchimoto, Y. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13322.

(A0709211 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)