



LiCoO₂ 电极/电解液界面特性的电化学阻抗谱研究

庄全超^{①③} 许金梅^① 樊小勇^① 魏国祯^① 董全峰^{①②} 姜艳霞^①
黄 令^① 孙世刚^{①*}

(① 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; ② 厦门大学宝龙电池研究所, 厦门 361005; ③ 西北核技术研究所, 西安 710024)

摘要 运用电化学阻抗谱研究了 LiCoO₂ 电极在电解液中的贮存和首次脱锂过程. 发现 LiCoO₂ 电极在电解液中, 随浸泡时间延长其表面 SEI 膜不断增厚, 归结为 LiCoO₂ 电极与电解液之间的自发反应导致生成一些高介电常数的有机碳酸锂化合物. 研究结果指出 LiCoO₂ 电极首次脱锂过程中, SEI 膜在 3.8 ~ 3.95 V 电位区间发生可逆坍塌, 对应其可逆溶解; 由于过充反应, 当电位大于 4.2 V SEI 膜迅速增厚. 研究结果同时表明, Li/LiCoO₂ 电池体系的感抗来源于充放电过程中 LiCoO₂ 电极中存在 LiCoO₂/Li_{1-x}CoO₂ 局域浓差电池. 发现锂离子在 LiCoO₂ 电极中的嵌脱过程可较好地用 Langmuir 嵌入等温式和 Frumkin 嵌入等温式描述, 测得 LiCoO₂ 电极中锂离子嵌脱过程中电荷传递反应的对称因子 $\alpha = 0.5$.

关键词 锂离子电池 LiCoO₂ 电化学阻抗谱 SEI 膜 感抗

关于锂电池中锂电极/电解液界面存在化学反应导致电解液组分发生分解的认识始于 20 世纪 60 年代, 随后人们进一步提出这些还原反应的产物在锂电极和阴极极化的石墨电极表面形成一层表面膜, 通常称为“钝化膜”或“SEI 膜”(solid electrolyte interphase, 固体电解质相界面膜)^[1-3]. SEI 膜对锂电池充放电循环中发生的电化学过程有着重要的影响, 引起了广泛的兴趣和研究^[4-7].

SEI 膜通常被认为只发生在锂电池的负极, 如锂电极或石墨电极, 对正极的界面反应研究较少. 最近几年越来越多的研究工作指出^[8,9], 在正极表面同样会形成 SEI 膜, 而且正极表面形成的 SEI 膜同样影响电池的充放电性能, 虽然它可阻止电解液组分在正极表面进一步发生分解, 但也增加了正极/电解液界面的阻抗. Aurbach 等人^[10]认为, LiCoO₂ 电极在长期充放电循环中, 虽然活性材料的失活(degradation)会

逐渐导致电池容量的衰减, 但并不是锂离子电池容量衰减的主要原因, 限制锂离子电池循环寿命的最重要因素是电极界面阻抗的增加. Liu 等人^[11]最近报道, 运用 XRD 对包覆 Al₂O₃ 前后 LiCoO₂ 电极性能进行研究的结果表明, Al₂O₃ 包覆的 LiCoO₂ 电极与裸 LiCoO₂ 电极在充放电过程中几乎都经历了同样的相变过程, 但 Al₂O₃ 包覆的 LiCoO₂ 电极即使充电至 4.7 V 仍能保持较好的结构可逆性. 因此锂离子电池的正极材料如 LiCoO₂, LiNiO₂ 和 LiMn₂O₄ 等的电化学性质在一定程度上与碳负极相似, 强烈地依赖于它们的表面化学特性.

与锂离子电池碳负极表面 SEI 膜不同的是, 正极材料表面往往存在初始的 SEI 膜, 在正极与电解液接触过程中(无外加电压), 初始 SEI 膜以及正极活性材料本身均会自发与电解液发生反应, 导致 SEI 膜的组成和厚度发生改变. 而且在随后的充放电循环过程

收稿日期: 2006-03-13; 接受日期: 2006-08-17
国家重点基础研究发展计划资助项目(批准号: 2002CB211804)
* 联系人, E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

中 SEI 膜还会进一步变化^[12~16]。类似对锂电或石墨电极/电解液界面现象的早期研究,迄今报道的对正极/电解液界面的研究工作多集中在运用光谱学方法表征 SEI 膜的组成和推测其形成机制。电化学阻抗谱(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,已被广泛地应用于石墨负极表面 SEI 膜成膜过程的表征,它也应该能够表征正极表面 SEI 膜的成膜过程^[12],尤其是正极表面 SEI 膜自发反应成膜的过程,但这一工作迄今未见文献报道。此外,在文献中的研究工作多采用为特定目的自行制备的电极,它与商品化锂离子电池中的电极在组成和制备条件方面往往存在一定的差异。在本文中,为此我们按照商品化锂离子电池 LiCoO₂ 正极的组成和制备条件制备了 LiCoO₂ 电极,运用 EIS 研究其在电解液中的贮存和首次脱锂过程,重点探讨 SEI 膜的成膜机制以及感抗产生的原因。

1 实验部分

实验在自制三电极玻璃电解池中完成,金属锂片作为参比和辅助电极, LiCoO₂ 电极按 92% 的活性材料(天津巴莫科技股份有限公司)、5% 的 PVDF-HFP 粘合剂(Kynar FLEX LBG, Elf-atochem, USA)和 3% 的导电碳黑(上海杉杉科技有限公司)的质量百分比组成,在厦门大学宝龙电池研究所制备。电解液组成为 1

mol·L⁻¹ LiPF₆-EC(碳酸乙烯酯):DEC(碳酸二乙酯):DMC(碳酸二甲酯)(体积比, 1:1:1)(张家港国泰华荣化工新材料公司)。

EIS 测试在 Par2263-1 型电化学综合测试仪(Princeton Applied Research, USA)上完成,测试频率范围 10⁵~10⁻² Hz,交流信号振幅 5 mV。在进行阻抗测试前,电极在极化电位平衡 2 h。

2 结果与讨论

2.1 LiCoO₂ 电极在电解液中贮存和首次脱锂过程中的 EIS 谱基本特征

图 1 为 LiCoO₂ 电极随电极电位 E 升高其 EIS 谱的变化。可以看出,新制备的 LiCoO₂ 电极在电解液中的开路电位为 3.5 V,其 EIS (Nyquist 图)在整个测试频率范围内可分为两部分,即高频区域的小半圆和中低频区域的一段圆弧。Aurbach 等人^[17,18]指出,高频区域的半圆与 SEI 膜有关,中低频区域的圆弧与巨大的电荷传递电阻和双电层电容有关。随着 E 的升高,中低频区域圆弧的曲率半径不断减小,3.85 V 时近似为一个半圆。3.9 V 时的 EIS 由三部分组成,即高频区域与 SEI 膜有关的半圆(high frequency arc, 简称 HFA),中频区域与电荷传递电阻和双电层电容有关的半圆(middle frequency arc, 简称 MFA)以及低频区域反映锂离子固态扩散过程的斜线。3.95 V 时 EIS

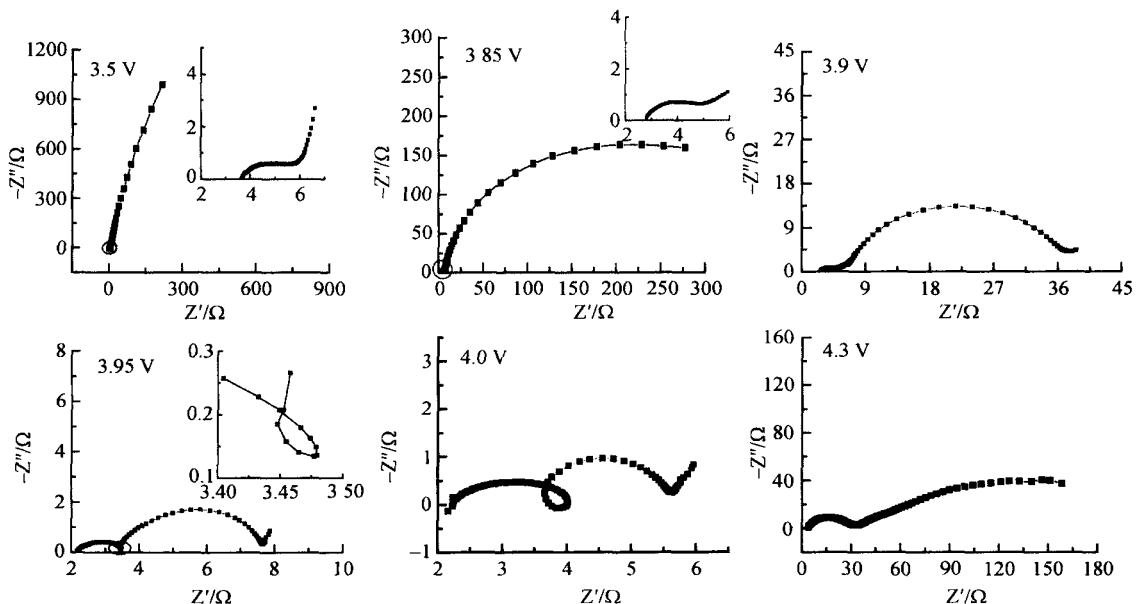
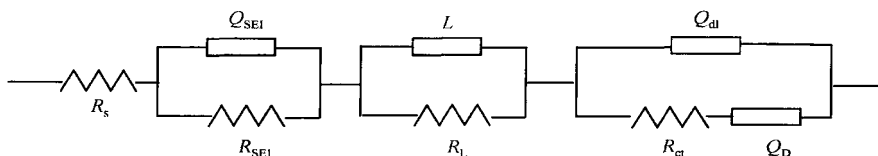


图 1 LiCoO₂ 电极首次脱锂过程中 EIS 随电极电位 E 升高的变化

图 2 LiCoO₂ 电极在电解液中贮存和首次脱锂过程中 EIS 的等效电路

的一个重要特征就是在中高频区域出现与感抗相关的半圆(inductive loop, 简称 IL), 至 4.0 V 时 EIS 由 4 个完全相互分离的区域组成, 即 HFA, IL, MFA 以及低频区域斜线. 4.3 V 时 EIS 中 IL 和低频区的斜线消失, MFA 再次演变为一段圆弧, 说明此时已不存在锂离子的脱出过程.

2.2 等效电路的选取

根据实验结果我们提出 LiCoO₂ 电极在电解液中贮存和首次脱锂过程中 EIS 的等效电路如图 2 所示. 其中 R_s 代表欧姆电阻, R_{SEI} , R_{ct} 和 R_L 分别为 SEI 膜电阻、电荷传递电阻和与电感对应的电阻, L 为电感, SEI 膜电容 C_{SEI} 、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_{dl} 和 Q_D 表示. CPE 的导纳响应表达式如下:

$$Y = Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + jY_0 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right), \quad (1)$$

其中 ω 为角频率, j 为虚数单位 $\sqrt{-1}$. 当 $n=0$ 时, CPE 相当于一个电阻; $n=1$, CPE 相当于一个电容; $n=0.5$, CPE 相当于 Warburg 阻抗. 在本研究中, 当 $0.5 < n < 1$ 时, Y_0 被当作一个假电容, 其值近似等于电容 C 的值.

图 2 所示的等效电路能较好地拟合不同电位下获取的 EIS 实验数据. 其典型结果如图 3 所示, 拟合得到的等效电路中各个参数列于表 1 中. 可以看出, 实验数据曲线与拟合曲线实现较好重叠, 各等效电路参数拟合误差一般小于 15%.

2.3 LiCoO₂ 电极在电解液中贮存和首次脱锂过程中 SEI 膜的生长规律

图 4 和 5 分别为 LiCoO₂ 电极在电解液中浸泡和首次脱锂过程中, R_{SEI} , Q_{SEI-n} 和 Q_{SEI-Y_0} 随浸泡时间 t 和电极电位 E 的变化. 根据 SEI 模型, SEI 膜的电阻 R_{SEI} 和电容 C_{SEI} 与 SEI 膜的电阻率 ρ 和介电常数 ε 的关系如方程式(2)和(3)所示.

$$R_{SEI} = \rho l / S, \quad (2)$$

$$C_{SEI} = \varepsilon S / l, \quad (3)$$

式中 l 为 SEI 膜的厚度, S 为电极的表面积. 从图 4 可以看出, R_{SEI} 随 t 增加不断变大, 但其增长速率逐渐减小. 显示一方面随 t 延长 LiCoO₂ 电极表面 SEI 膜不断增厚; 另一方面 LiCoO₂ 电极表面 SEI 膜的形成反过来抑制 LiCoO₂ 电极与电解液之间的自发反应. Q_{SEI-Y_0} 随 t 延长而增大, 指示 SEI 膜介电常数 ε 随 t 延长而增大, 说明 LiCoO₂ 电极和电解液之间的自发反应, 主要生成一些高介电常数的有机碳酸锂化合物, 这与 Wang 等人^[19]用傅里叶变换红外和拉曼光谱研究的

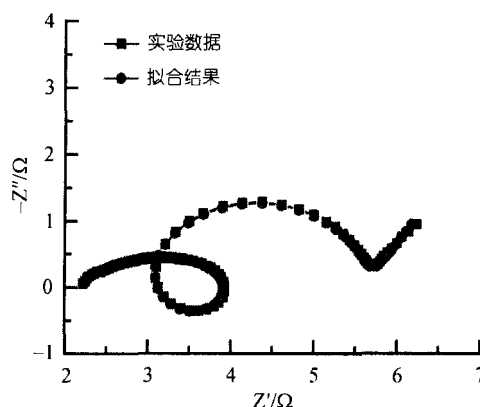
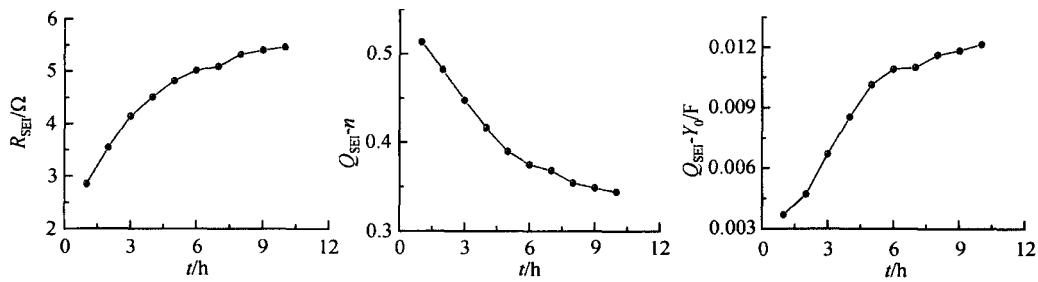
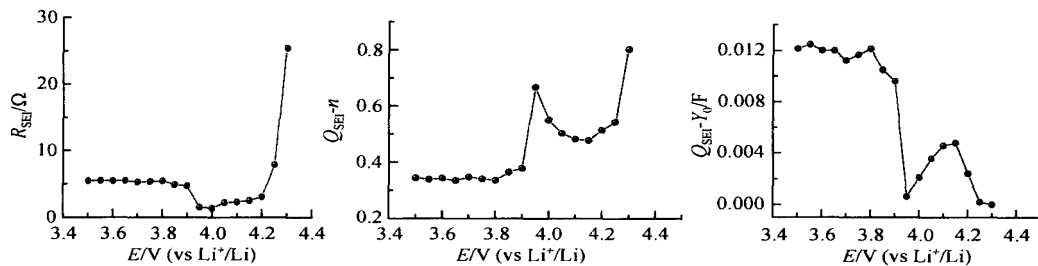


图 3 4.05 V 时 EIS 实验数据与使用图 2 所示等效电路模拟结果对比

表 1 4.05 V 时 EIS 拟合获得的等效电路参数值

等效电路	数值	拟合误差
R_s/Ω	0.83486	4.6865%
R_{SEI}/Ω	2.253	2.5793%
Q_{SEI-n}	0.50358	2.505%
Q_{SEI-Y_0}/F	3.5728×10^{-3}	12.403%
R_{ct}/Ω	2.572	1.8635%
Q_{dl-n}	0.96045	1.3457%
Q_{dl-Y_0}/F	2.422×10^{-2}	2.6441%
Q_D-n	0.66819	3.7617%
Q_D-Y_0/F	5.929	7.5729%
L/H	5.7467×10^{-3}	4.1055%
R_L/Ω	2.561	4.6607%
χ^2	8.5031×10^{-4}	

图 4 LiCoO₂ 电极在电解液中浸泡过程中, R_{SEI} , Q_{SEI-n} 和 Q_{SEI-Y_0} 随浸泡时间 t 延长的变化图 5 LiCoO₂ 电极在首次脱锂过程中, R_{SEI} , Q_{SEI-n} 和 Q_{SEI-Y_0} 随电极电位 E 升高的变化

结果一致. Q_{SEI-n} 随 t 延长而减小, 对应 SEI 膜均匀程度降低, 可能与高介电常数的有机碳酸锂化合物的生成有关. 此外, 随 t 延长至 2 小时后, 出现 Q_{SEI-n} 小于 0.5, 这可能对应 LiCoO₂ 电极表面由于 SEI 膜的自发成膜变得异常不均匀和粗糙.

图 5 的结果显示, LiCoO₂ 电极在首次脱锂过程中, 3.8 V 以下, 随 E 升高, R_{SEI} , Q_{SEI-n} 和 Q_{SEI-Y_0} 基本保持不变, 表明 LiCoO₂ 电极经过在电解液中的长时间浸泡表面 SEI 膜已经具有一定的稳定性. 3.8 ~ 3.9 V 之间, R_{SEI} 和 Q_{SEI-Y_0} 缓慢减小, Q_{SEI-n} 缓慢增大; 3.9 ~ 3.95 V 之间 R_{SEI} 和 Q_{SEI-Y_0} 急剧减小, Q_{SEI-n} 急剧增大, 上述现象一般归因于 SEI 膜的可逆坍塌, 由于缺乏显微学方面的证据, 产生这一现象的原因和机制有待进一步研究^[8]. 比较图 4 和 5, LiCoO₂ 电极在首次脱锂过程中 R_{SEI} , Q_{SEI-n} 和 Q_{SEI-Y_0} 的变化规律与 LiCoO₂ 电极在电解液中浸泡过程中的变化规律相反, 由此推测 SEI 膜的可逆坍塌主要是由于 SEI 膜的可逆溶解造成. 4.0 ~ 4.15 V 之间, R_{SEI} 和 Q_{SEI-Y_0} 缓慢增大, Q_{SEI-n} 缓慢减小, 这可能与锂离子脱出过程中 LiCoO₂ 电极发生的可逆相变有关. 4.2 V 以上, R_{SEI} 和 Q_{SEI-n} 快速增大, Q_{SEI-Y_0} 快速减小, 指示 SEI 膜快速增厚, 这一现象显然是由于有机溶剂的过充电氧化造成的, 因此 LiCoO₂

电极的充放电过程必须严格控制在 4.2 V 以下.

2.4 LiCoO₂ 电极在充电过程中感抗产生机制分析

从图 1 可以看出, 与感抗相关的半圆(IL)首先出现在 3.95 V, 即发生部分锂离子脱出的电位区域. 当电位高于 4.3 V 时, 即锂离子全部脱出后(对应于 Li_{1-x}CoO₂, $x = 0.5$ 时), IL 消失. 电感通常定义为当流经电路中的电流发生改变时, 便会在这一电路中产生感应电动势阻止电流的变化. 因此对 IL 的合理解释应该为: IL 是由于锂离子的脱出而产生的感应电动势引起的. 它产生的原因可能是由于锂离子脱出过程中的不均衡性, 导致不同 LiCoO₂ 颗粒之间锂离子的脱出量不同, 产生被 SEI 膜分隔的富锂和贫锂区域, 从而在被 SEI 膜分隔的 LiCoO₂ 和 Li_{1-x}CoO₂ ($0 < x < 0.5$) 之间形成局域浓差电池. 因为 SEI 膜并不是完美无缺的, 在锂离子脱出过程中, 上述局域浓差电池中的两电极间就会有局域电流通过, 从而产生电场对抗锂离子脱出产生的电场. 因此这一局域浓差电池在 LiCoO₂ 电极充电过程中产生阻止锂离子从 LiCoO₂ 电极中脱出的感应电流, 上述情况符合感抗产生的条件. 为了更好地认识 Li/LiCoO₂ 电池体系中存在的 IL, 我们在图 6 中给出 LiCoO₂ 电极中 LiCoO₂/Li_{1-x}CoO₂

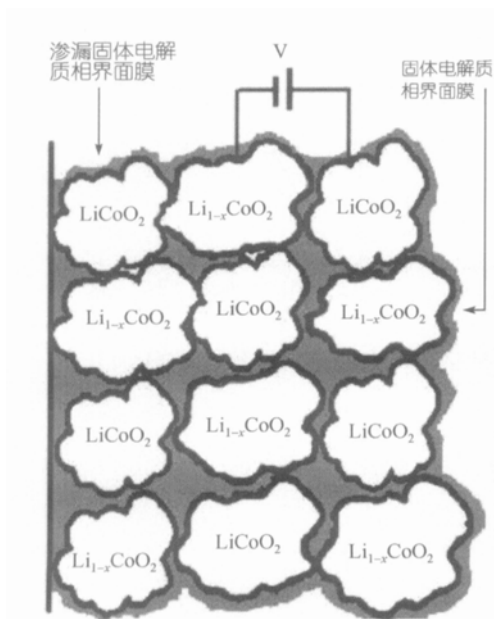


图 6 LiCoO₂ 电极在首次脱锂过程中, 局域浓差电池示意图

局域浓差电池模型的示意图. 在 LiCoO₂ 电极充电过程中, 伴随锂离子的脱出 LiCoO₂/Li_{1-x}CoO₂ 局域浓差电池会不断地渗漏电流, 直至锂离子完全脱出(对应于 LiCoO₂ 全部转变为 Li_{0.5}CoO₂), 即 LiCoO₂ 电极内部不再存在锂离子的浓差极化. 因此 LiCoO₂ 电极表面的这一 SEI 膜也可称为“渗漏 SEI 膜”(Leaky SEI). 以上分析表明, 本文提出的 Li/LiCoO₂ 电池体系中感抗的 LiCoO₂/Li_{1-x}CoO₂ 局域浓差电池机制可以较好地解释所得的实验结果. 值得指出的是, Gnanaraj 等人^[20] 将 Li/C 电池体系中的感抗也归因于存在 LiC₆/C₆ 浓差电池. 根据以上局域浓差电池模型, 我们可以预测伴随锂离子的脱出, 当 LiCoO₂ 电极中一半的 LiCoO₂ 转变为 Li_{0.5}CoO₂ 时, 即锂离子的浓差极化达到最大值时, 由 LiCoO₂/Li_{1-x}CoO₂ 局域浓差电池产生的感抗会出现一个极大值. 图 7 中的实验结果显示 R_L 和 L 随 E 升高出现一个极大值, 从而证明了在 Li/LiCoO₂ 电池体系中感抗是由于存在 LiCoO₂/Li_{1-x}CoO₂ 局域浓差电池引起. 此外, 当采用用球磨制浆和涂片的方法制备 LiCoO₂ 电极, 由于电极材料混合均匀, 容易达到平衡, 因此在 EIS 中的感抗消失, 还观察到 LiCoO₂/Li_{1-x}CoO₂ 局域浓差电池充电后随放置时间增加而消失. 这些实验结果也进一步验证了 LiCoO₂/Li_{1-x}CoO₂ 局域浓差电池是产生感抗的根源.

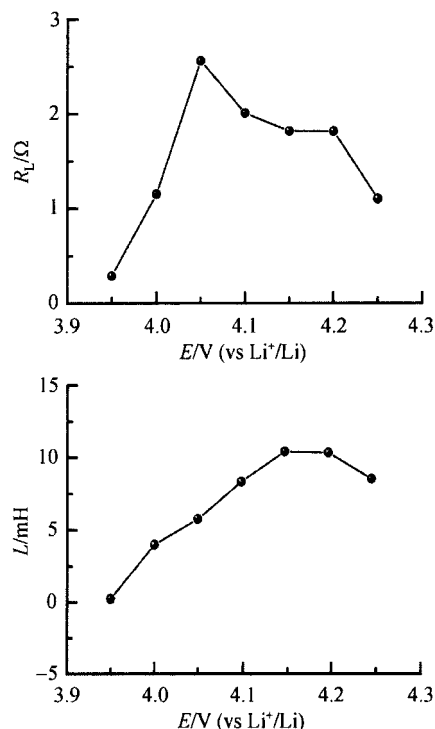


图 7 LiCoO₂ 电极在首次脱锂过程中, R_L 和 L 随 E 升高的变化

2.5 电荷传递电阻随电极电位变化的分析

电荷传递电阻 R_{ct} 的一般表达式如(4)式所示:

$$R_{ct} = \frac{1}{\partial I_f / \partial E}, \quad (4)$$

其中 $\partial I_f / \partial E$ 为在稳态条件下, 法拉第电流对电极电位的偏微分. 众所周知^[21], 对于受阻滞扩散条件 (blocking diffusion conditions) 限制的嵌入过程, 稳态即意味着平衡状态. 因此电荷传递电阻可表示为:

$$R_{ct} = \frac{1}{fFAv_0}, \quad (5)$$

其中 $f = F/RT$ (式中 F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 为热力学温度), A 为具有电活性的电极表面积, v_0 为平衡时嵌入反应的交换速度. 因此 $A v_0$ 能够通过(5)式进行计算. 图 8 为 LiCoO₂ 电极在首次脱锂过程中, 实验测得 $\ln R_{ct}$ 随 E 升高的变化. 可以看出, 在 4.05 V 以上的高电位区域 $\ln R_{ct}$ 与 E 呈线性关系, 即 v_0 与 E 呈指数关系, 从而:

$$v_0 = k \exp(-\alpha f E). \quad (6)$$

从图 8 中的直线斜率计算得到 $\alpha = 0.5$, 这一数值与电动力学中电荷传递过程的对称因子基本一

致. 我们进一步将公式(6)与基于嵌入等温式(insertion isotherm)的嵌入过程交换速率理论表达式进行对比. 如果假定锂离子嵌入过程的非理想行为是由嵌入 LiCoO₂ 电极的锂离子之间、锂离子与嵌锂空位之间的相互作用造成的, 则弗鲁姆金等温式(Frumkin isotherm)可适用于锂离子嵌入 LiCoO₂ 电极的过程^[17,22]. 在上述假设下, 交换速率可表示为:

$v_0 = K_r M^+ c_T (1-x) \exp(-\alpha_r g x) = K_o c_T x \exp(\alpha_o g x)$, (7)
式中 K_r 和 K_o 分别为氧化和还原反应的电荷传递速率常数:

$$K_o = k_o \exp(\alpha_o f E), \quad K_r = k_r \exp(-\alpha_r f E),$$

$$\alpha_o + \alpha_r = 1, \quad (8)$$

其中 M^+ 为电解液中锂离子的本体浓度, c_T 为嵌入 LiCoO₂ 的锂离子最大浓度. α_o 和 α_r 分别为氧化和还原反应的对称因子. g 为弗鲁姆金参数, $g > 0$ 和 $g < 0$ 分别对应嵌入 LiCoO₂ 电极的锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互排斥和吸引作用.

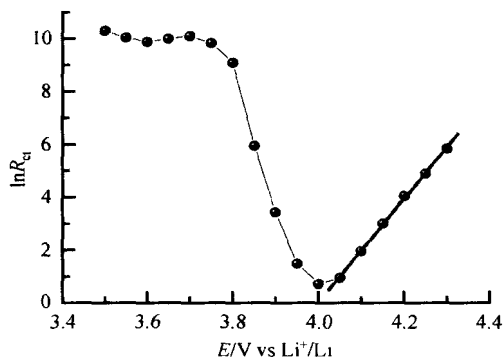


图 8 LiCoO₂ 在首次脱锂过程中, $\ln R_{ct}$ 随 E 升高的变化

假定(7)式中 $g = 0$, 即假定不存在嵌入 LiCoO₂ 电极的锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互作用, 我们可得到 Langmuir 嵌入等温式(Langmuir insertion isotherm). 显然, 公式(6)只是公式(7)的极限形式, 即在锂离子嵌入量很少的情况下($x \rightarrow 0$, $E \rightarrow \infty$), 可得出 $k = k_r M^+ c_T$, 以及 $\alpha = \alpha_r$. 从以上讨论可以得到, 在锂离子嵌入量很少的情况下, Langmuir 嵌入等温式和 Frumkin 嵌入等温式均可较好地描述锂离子在 LiCoO₂ 电极中的嵌脱过程.

如果同样假定(7)式中 $g = 0$, $M^+ = 1$ 及 $c_T = 1$, 同时引入标准交换速率常数 k_s 这一物理量, 从(7)式可得

$$v_0 = k_s x^{0.5} (1-x)^{0.5},$$

$$k_s = k_r \exp(-\alpha_r f E_0) = k_o \exp(-\alpha_o f E_0),$$

$$E_0 = \frac{1}{f} \ln \frac{k_o}{k_r}. \quad (9)$$

将(9)式代入(5)式得

$$R_{ct} = \frac{1}{f F A k_s x^{0.5} (1-x)^{0.5}}. \quad (10)$$

(10)式预示, 当 $x = 0.5$ 时 R_{ct} 存在极小值, 当 $x < 0.5$, R_{ct} 随 x 减小而增大. $x > 0.5$, R_{ct} 随 x 增大而增大. 可以看出, 公式(10)能够较好的解释图 8 中 3.7 V 以上 $\ln R_{ct}$ 随 E 升高发生的变化实验结果. 3.7 V 以下, $\ln R_{ct}$ 随 E 升高发生的变化情况与公式(10)不完全符合, 可能与此时 LiCoO₂ 电极处于锂离子完全嵌满的状态, 嵌入 LiCoO₂ 电极的锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间存在强相互作用有关.

3 结论

本文运用 EIS 研究了 LiCoO₂ 电极在电解液中的贮存和首次脱锂过程. 结果指出, LiCoO₂ 电极在电解液中浸泡过程中, 随浸泡时间延长 LiCoO₂ 电极表面 SEI 膜不断增厚, LiCoO₂ 电极和电解液之间的自发反应, 主要生成一些高介电常数的有机碳酸锂化合物. LiCoO₂ 电极在脱锂过程中, 3.8 ~ 3.95 V 之间发生可逆坍塌, 归因于 SEI 膜的可逆溶解造成; 4.2 V 以上由于过充电反应, SEI 膜迅速增厚. 根据实验结果提出了在 Li/LiCoO₂ 电池体系中存在 LiCoO₂/Li_{1-x}CoO₂ 局域浓差电池导致产生感抗的模型, 并由实验结果得到验证. 对本文实验结果的分析还证实锂离子在 LiCoO₂ 电极中的嵌脱过程可较好地用 Langmuir 嵌入等温式和 Frumkin 嵌入等温式描述, 并测得锂离子在 LiCoO₂ 电极中嵌脱过程的电荷传递反应对称因子 $\alpha = 0.5$.

参 考 文 献

- 1 Thevein J G, Muller R H. Impedance of lithium electrode in a propylene carbonate electrolyte. J Electrochem Soc, 1987, 134(2): 273-280
- 2 Peled E, Goldnitsky D, Ardel G. Advanced model for solid electrolyte interphase of lithium electrode in liquid and polymer electrolytes. J Electrochem Soc, 1997, 144(8): L208-L210
- 3 Peled E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems-the solid electrolyte interphase model. J Electrochem Soc, 1979, 126(12): 2047-2051

- 4 Aurbach D, Weissman I, Schechter A. X-ray photoelectron spectroscopy studies of lithium surfaces prepared in several important electrolyte solutions. A comparison with previous studies with previous studies by fourier transform infrared spectroscopy. *Langmuir*, 1996, 12(16): 3991—4007
- 5 Schechter A, Aurbach D. X-ray photoelectron spectroscopy study of surface films formed on Li electrodes freshly prepared in alkyl carbonate solutions. *Langmuir*, 1999, 15(9): 3334—3342
- 6 Jeong S K, Inaba M, Iriyama Y, Abe T, Ogumi Z. Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AFM study on the effects of co-solvents in ethylene carbonate-based solutions. *Electrochim Acta*, 2002, 47(12): 1975—1982
- 7 Morigaki K-i. *In situ* analysis of the interfacial reactions between MCMB electrode and organic electrolyte solutions. *J Power Sources*, 2002, 103(2): 253—264
- 8 Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4303—4418
- 9 Würsig A, Buqa H, Holzzapfel M, Krumeich F, Novák P. Film formation at positive electrodes in lithium-ion batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, 8(1): A34—A37
- 10 Aurbach D, Markovsky B, Rodkin A, Cojocar M, Elena Levi E, Kim H J. An analysis of rechargeable lithium-ion batteries after prolonged cycling. *Electrochim Acta*, 2002, 47(12): 1899—1911
- 11 Liu L, Chen L, Huang X, Yang X, Yoon W S, Lee H S, McBreen J. Electrochemical and *in situ* synchrotron XRD studies on Al_2O_3 -coated LiCoO_2 cathode material. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(9): A1344—A1351
- 12 Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, Salitra S, Gofer Y, Heider U, Oesten R, Schmidt M. The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y host materials ($M = \text{Ni}, \text{Mn}$). *J Electrochem Soc*, 2000, 147(4): 1322—1331
- 13 Eriksson T, Andersson A M, Bishop A G, Gejke C, Gustafsson T, Thomas J O. Surface analysis of LiMn_2O_4 electrodes in carbonate-based electrolytes. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(1): A69—A78
- 14 Matsuo Y, Kostecki R, Mclarnon F. Surface layer formation on thin-film LiMn_2O_4 electrodes at elevated temperatures. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(7): A687—A692
- 15 Ostrovskii D, Ronci F, Acrosati B, Jacobsson P. Reactivity of lithium battery electrode materials toward non-aqueous electrolytes: spontaneous reactions at the electrode-electrolyte interface investigated by FTIR. *J Power Sources*, 2001, 103(1): 10—17
- 16 Ostrovskii D, Ronci F, Scrosati B, Jacobsson P. A FTIR and Raman study of spontaneous reaction occurring at the $\text{LiNi}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ electrode/non-aqueous electrolyte interface. *J Power Sources*, 2001, 94(2): 183—188
- 17 Levi M D, Salitra G, Markovsky B, Teller H, Aurbach D, Heider U, Heider L. Solid-state electrochemical kinetics of Li-ion intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(4): 1279—1289
- 18 Levi M D, Gamolsky K, Aurbach D, Levi M D, Gamolsky K, Aurbach D, Heider U, Oesten R. On electrochemical impedance of $\text{Li}_x\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ and Li_xNiO_2 intercalation electrodes. *Electrochim Acta*, 2000, 45(11): 1781—1789
- 19 Wang Z, Huang X, Chen L. Characterization of spontaneous reactions of LiCoO_2 with electrolyte solvent for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(10): A1641—A1652
- 20 Gnanaraj J S, Thompson R W, Iaconatti S N, DiCarlo J F, Abraham K M. Formation and growth of surface films on graphitic anode materials for Li-ion batteries. *Electrochem Solid-state Lett*, 2005, 8(2): A128—A132
- 21 Montella C. Review and theoretical analysis of ac-av methods for the investigation of hydrogen insertion I. Diffusion formalism. *J Electrochem Chem*, 1999, 462(2): 73—87
- 22 Holzzapfel M, Martinent A, Allion F, Holzzapfel M, Martinent A, Allion F, Le Gorrec B, Yazami R, Montella C. First lithiation and charge/discharge cycles of graphite materials, investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *J Electroanal Chem*, 2003, 546: 41—50