

## • 研究论文 •

温度对尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中锂离子嵌脱过程的影响魏涛<sup>a</sup> 庄全超<sup>\*,a</sup> 吴超<sup>a</sup> 崔永丽<sup>a</sup> 方亮<sup>a</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** 运用电化学阻抗谱研究了商品化尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ (碳酸乙烯酯):DEC(碳酸二乙酯)电解液中  $-10\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$  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。研究表明,尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极的阻抗谱特征与温度有关,随温度的升高,与活性材料电子电导率相关的半圆和与 SEI 膜相关的半圆会发生重叠而成为一个半圆。通过选取适当的等效电路拟合了实验所得的电化学阻抗谱数据,测得尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DEC 电解液中,锂离子迁移通过 SEI 膜的离子跳跃能垒平均值为 15.49 kJ/mol; 电子电导率的热激活能平均值为 24.21 kJ/mol; 嵌入反应活化能平均值为 53.07 kJ/mol。

**关键词** 锂离子电池; 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; SEI 膜; 电子电阻; 电荷传递电阻

Effects of Temperature on the Intercalation-Deintercalation Process of Lithium Ion in the Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Wei, Tao<sup>a</sup> Zhuang, Quanchao<sup>\*,a</sup> Wu, Chao<sup>a</sup> Cui, Yongli<sup>a</sup>  
Fang, Liang<sup>a</sup> Sun, Shigang<sup>\*,b</sup><sup>(a)</sup> School of Materials Science and Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116)<sup>(b)</sup> State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Variations of impedance spectra, electronic resistance, and the resistances of the solid electrolyte interphase (SEI) film, as well as the charge transfer reaction of commercially spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-EC}$  (ethylene carbonate):DEC (diethyl carbonate) electrolyte solutions with the temperature in the range of  $-10\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ . It is found that, the common EIS features of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode are related to the temperature, the semicircles observed in the Nyquist diagram which related to the electronic conductivity of the material and the semicircles related to the SEI film become to overlap each other to form one semicircle at higher temperatures. The experimental EIS data was simulated by a suitable equivalent circuit that includes elements related to the electronic and ionic transport in addition to the charge transfer process. In 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DEC electrolyte solutions, the energy barriers for the ion jump relating to migration of lithium ions through the SEI film of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode were determined to be 15.49 kJ/mol, the thermal active energy of the electronic conductivities to be 24.21 kJ/mol, and the intercalation-deintercalation reaction active energies to be 53.07 kJ/mol, respectively.

**Keywords** lithium-ion battery; spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; SEI film; electronic resistance; charge transfer reaction

\* E-mail: zhuanguanchao@126.com, sgsun@xmu.edu.cn

Received October 16, 2009; revised February 20, 2010; accepted April 8, 2010.

国家重点基础研究和发展规划(No. 2009CB220102)、中国矿业大学青年科技基金(No. ON080282)、中国矿业大学人才引进经费(No. ZX280)和中国矿业大学科技攀登计划(No. ON090237)资助项目。

resistance

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,电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、循环稳定性等重要性能,均与锂离子的脱出和嵌入过程密切相关。因此,研究锂离子在正负极活性物质中嵌入脱出的过程对阐明锂离子电池的容量衰减机制以及改善锂离子电池的充放电循环性能和充放电倍率性能等具有重要的作用,一直是锂离子电池研究关注的课题<sup>[1~6]</sup>。电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, 缩写为 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碳材料和过渡金属氧化物中的脱出和嵌入过程。在前期的研究工作中<sup>[7]</sup>,我们在自制三电极玻璃电解池中运用 EIS 研究了尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在三电极玻璃电解池中的首次充放电过程,发现 EIS 谱高频区域拉长压扁的半圆是由两个半圆相互重叠而成的,它包含着两个时间常数,在一定条件下,能够观察到它们相互分离和融合的过程。阻抗谱的定量分析表明,上述两个半圆应分别归属于锂离子通过 SEI 膜的迁移和电子在电极材料中的传输过程。在此基础上,我们提出了一个新的嵌锂物理机制的模型,能够很好地解释实验中获得的结果。为了深入认识上述现象,进一步阐明锂离子在尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极中的嵌入脱出机制。在本工作中我们运用 EIS 研究了在  $-10\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$  范围内,商品化尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在  $1\text{ mol/L LiPF}_6\text{-EC}$ (碳酸乙烯酯):DEC(碳酸二乙酯)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了实验所得的 EIS 数据,分析了锂离子嵌入脱出过程中 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,尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极按 80% 的活性材料(东莞新能源科技有限公司提供),5% 的 PVDF-HFP 粘合剂(Kynar HSV900, Elf-atochem, USA),2% 的碳黑和 13% 的石墨(深圳贝特瑞新能源材料股份有限公司)的质量百分比组成。电解液为  $1\text{ mol/L LiPF}_6\text{-EC}:\text{DEC}$ (体积比, 1:1)(张家港国泰华荣化工新材料公司)。

EIS 测试在 CHI660C 电化学工作站(上海辰华有限公司)上完成,测试频率范围  $10^5\sim 10^{-2}\text{ Hz}$ ,施加的交流

信号振幅为  $5\text{ mV}$ 。在进行阻抗测试前,电极在极化电位平衡  $1\text{ h}$ ,电极极化电位的改变通过线性扫描的方法实现。本文从  $-10$  到  $30\text{ }^\circ\text{C}$  间选取了 9 个不同的温度进行 EIS 测试,具体测试步骤如下:首先在开路电位( $3.5\text{ V}$ )下以  $0.1\text{ mV/s}$  的速度将电极极化电位线性扫描至待测电位,以让电极表面形成稳定的 SEI 膜;然后降温至  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ,待体系温度稳定后,开始测试其电化学阻抗谱;然后升高温度,每间隔  $5\text{ }^\circ\text{C}$  测试一次,直至升温到  $30\text{ }^\circ\text{C}$ (每一个温度测试前都静置  $1\text{ h}$ ,使电极体系达到稳定状态)。

本文所选电位分别为  $3.90, 3.95, 3.98\text{ V}$ 。实验中获得的阻抗数据用 Zview 软件进行拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极 EIS 谱基本特征随温度的变化

根据 Aurbach 等<sup>[8~11]</sup>的观点,锂离子在嵌入化合物电极中的脱出和嵌入过程主要包括以下几个步骤:锂离子在电解液中的扩散、锂离子通过 SEI 膜的扩散迁移、电荷传递、锂离子在活性材料中的固态扩散以及锂离子在活性材料中的累积和消耗。EIS 是研究电化学嵌入反应的有力工具,它能够根据电化学嵌入反应中每一步骤弛豫时间常数的不同,而在较宽频率范围内表征电化学嵌入反应中的每一步骤。按 Aurbach 等对锂离子在嵌入化合物电极中的脱出和嵌入过程的分析,锂离子在嵌入化合物电极中的脱出和嵌入过程的 EIS 谱包括 4 个部分,即高频区域与锂离子通过多层 SEI 膜扩散迁移相关的半圆,中频区域与电荷传递过程相关的半圆,低频区域为与锂离子在活性材料中的固态扩散相关的斜线以及极低频区域与锂离子在活性材料中的累积和消耗的一条垂线。

图 1~3 分别为尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在  $3.90, 3.95$  和  $3.98\text{ V}$  时 Nyquist 图随温度升高发生的变化。从图 1 中可以看出,  $3.90\text{ V}$  时在  $-10$  至  $0\text{ }^\circ\text{C}$  之间, EIS 的 Nyquist 图在整个测试频率范围内由三个完全分离的部分组成,即高频区域、中频区域和低频区域各存在一个半圆。随着温度的升高,三个半圆均明显逐渐减小,说明温度升高利于锂离子的脱出;升温至  $5\text{ }^\circ\text{C}$  时, EIS 的低频区域开始出现与扩散相关的斜线,而低频区域的半圆逐渐移至中低频区域,此时的 Nyquist 图由 4 部分组成:高频区域、中频区域和中低频区域各存在一个半圆以及低频区

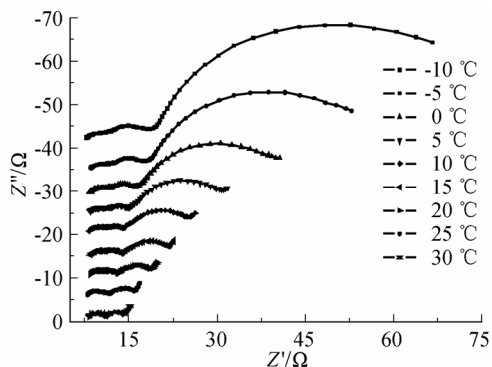


图 1 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在 3.90 V 时 EIS 随温度升高的变化

Figure 1 Nyquist plots of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode at various temperatures at 3.90 V

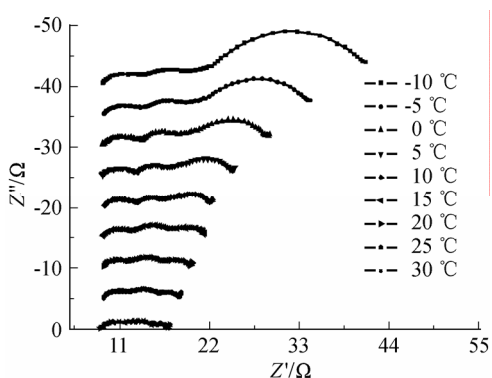


图 2 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在 3.95 V 时 EIS 随温度升高的变化

Figure 2 Nyquist plots of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode at various temperatures at 3.95 V

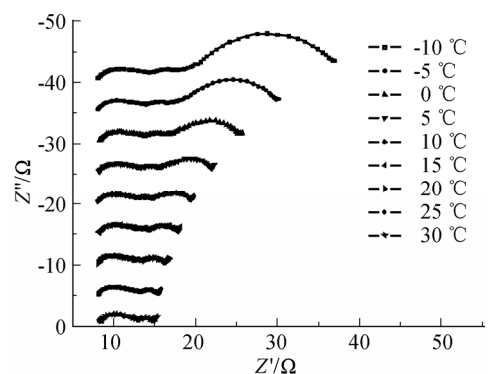


图 3 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在 3.98 V 时 EIS 随温度升高的变化

Figure 3 Nyquist plots of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode at various temperatures at 3.98 V

域的一条斜线. 10 °C 时, 高频区域和中频区域存在的两个半圆开始出现相互重叠的现象, 至 15 °C 时, 高频区域和中频区域存在的两个半圆基本上完全重叠成为一个压扁拉长的半圆. 上述结果表明, 文献中通常报道的尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极 EIS 谱高频区域的压扁拉长的半圆

是由两个半圆相互重叠而成的, 它包含着两个时间常数, 在常温下这两个时间常数不能够相互分离成为两个独立的半圆, 因此 Aurbach 等<sup>[8-11]</sup>将其仅仅归因于锂离子在 SEI 膜中的迁移, 显然是不够全面的, 这与我们前文<sup>[7]</sup>的研究结果基本是一致的. 根据我们前文的研究结论<sup>[7]</sup>, 高频区域半圆与锂离子扩散迁移通过 SEI 膜有关, 中频区域半圆与尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极活性材料的电子电导率有关, 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尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极材料中的固态扩散过程. 由于本文中 EIS 的频率测试范围一般为  $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz, 因而未观察到极低频区域与锂离子在活性材料中的累积和消耗的一条垂线.

从图 2 和图 3 可以看出, 3.95 和 3.98 V 时尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极 EIS 谱特征及其随温度的变化与 3.90 V 时基本相同. 不同之处在于 3.95 和 3.98 V 时 EIS 低频区域与固态扩散相关的斜线在相对较低的温度下就出现了, 而其高频区域和中频区域的半圆在相对较高的温度下才发生明显重叠的现象. 说明高电位下锂离子在尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中的扩散更为容易. 综上所述, 可以看出温度和电位都不同程度的影响着锂离子的固态扩散过程.

根据本文实验结果, 我们提出尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极首次脱锂过程中 EIS 的等效电路如图 4 所示. 其中  $R_s$  代表欧姆电阻,  $R_{\text{SEI}}$ ,  $R_e$  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  $C_{\text{SEI}}$ 、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)  $Q_{\text{SEI}}$ ,  $Q_e$ ,  $Q_{dl}$  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;  $n=1$ , 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. 使用图 4 所示的等效电路对实验中获得 EIS 进行拟合时, 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. 图 4 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 5 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%.

## 2.2 温度对尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极表面 SEI 膜的影响

锂离子扩散迁移通过 SEI 膜的电阻  $R_{\text{SEI}}$  与温度的关系可用公式(2)来描述<sup>[12-14]</sup>.

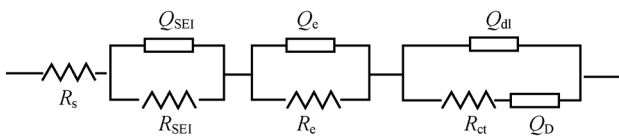


图4 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极首次脱锂过程中 EIS 的等效电路

Figure 4 Equivalent circuits used for analysis of impedance spectra of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode

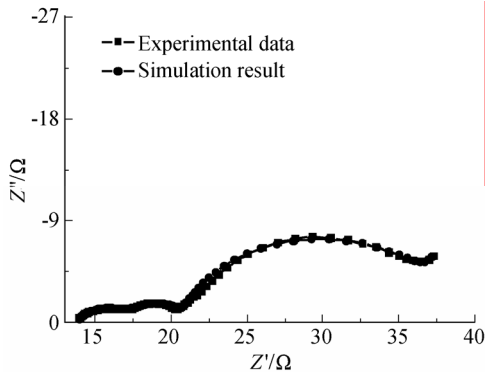


图5 3.90 V 和 5 °C 时 EIS 实验数据与使用图 4 所示等效电路模拟结果对比

Figure 5 A comparison of EIS experimental data at 3.9 V and 5 °C with simulation results using equivalent circuit of Figure 4

表 1 3.90 V 和 5 °C 时 EIS 拟合获得的等效电路参数值

Table 1 Equivalent circuit parameters obtained from simulation of EIS experimental data at 3.9 V and 5 °C

Parameter	Value	Uncertainty/%
$R_s/\Omega$	13.75	0.33377
$R_{SEI}/\Omega$	3.579	5.1562
$Q_{SEI}-Y_0/F$	0.00041278	21.956
$Q_{SEI}-n$	0.7189	3.4595
$R_e/\Omega$	3.359	6.1238
$Q_e-Y_0/F$	0.0035539	10.234
$Q_e-n$	0.86813	3.5889
$R_{ct}/\Omega$	17.93	2.0102
$Q_{ct}-Y_0/F$	0.074554	1.0207
$Q_{ct}-n$	0.8677	1.208
$Q_D-Y_0/F$	3	15.502
$Q_D-n$	0.95164	5.7301

$$\ln R_{SEI} = \ln \left( \frac{RTl}{4z^2 F^2 a^2 cv} \right) + W/RT \quad (2)$$

其中  $a$  为锂离子跳跃半距离(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;  $W$  是锂离子扩散迁移通过 SEI 膜的离子跳跃能垒,  $c$  是锂离子的浓度,  $F$  是 Faraday 常数,  $l$  为 SEI 的厚度,  $T$  是热力学温度. 从(2)式可以看出,  $\ln R_{SEI} \sim T^{-1}$  呈线性变化.

图 6 为尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:

DEC 电解液中电极表面 SEI 膜电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线. 从图 6 可以看出,  $\ln R_{SEI} \sim T^{-1}$  呈较好线性变化关系. 从图 6 中的直线斜率计算得到 3.90, 3.95 和 3.98 V 时的  $W$  值分别为 15.86, 12.71 和 17.91 kJ/mol, 平均值为 15.49 kJ/mol. 上述结果表明, 尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC 电解液中,  $W$  的值随电极电位的变化改变较小, 显示其表面 SEI 膜具有较好的稳定性, 电极电位的改变对其几乎没有影响.

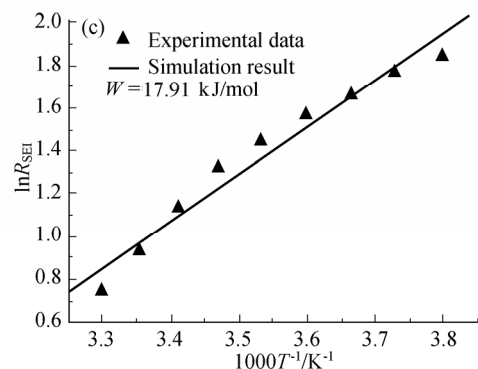
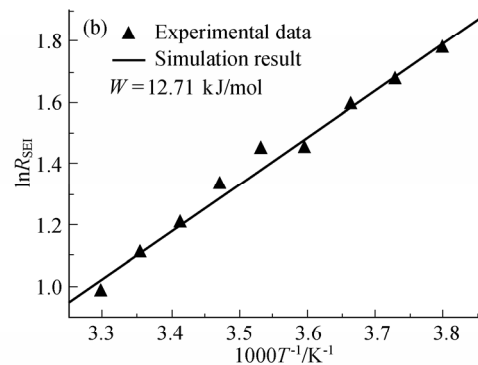
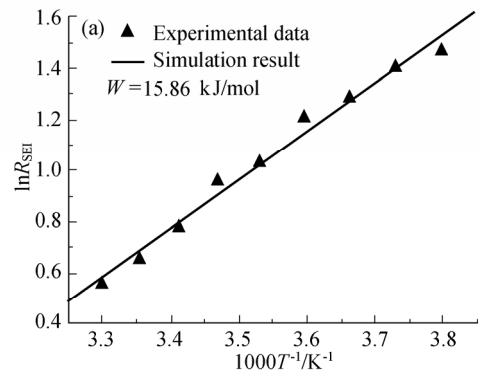


图 6 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极在表面 SEI 膜电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线

Figure 6 Variations of the logarithm of  $R_{SEI}$  of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode with  $1/T$

(a) 3.90 V; (b) 3.95 V; (c) 3.98 V

### 2.3 温度对尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极表面活性材料电子电导率的影响

电子电阻  $R_e$  与温度的关系可用公式(3)来描述<sup>[12]</sup>.

$$\ln R_e = \ln \frac{S}{AL} + \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

其中  $A$  为指前因子,  $E_a$  为热激活能,  $L$  为材料厚度,  $S$  为材料面积. 从(3)式可以得出,  $\ln R_e \sim T^{-1}$  同样呈线性变化关系.

图 7 为尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}$  电解液中电子电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线. 从图 7 可以看出,  $\ln R_e \sim T^{-1}$  均呈较好的线性变化关系. 从图 7 中的直线斜率计算得到, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}$  电解液中 3.90, 3.95 和 3.98 V 时的  $E_a$  分别为 22.07, 26.28 和 24.27 kJ/mol, 其平均值为 24.21 kJ/mol. 上述研究结果表明,  $E_a$  在三个电压下差别不大, 说明电极电位对尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料的热激活能的影响并不是很大.

### 2.4 温度对尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极电荷传递电阻的影响

锂离子在嵌合物电极中嵌入脱出过程的电荷传递电阻  $R_{ct}$  与温度的关系可用(4)式来描述<sup>[12,15,16]</sup>.

$$\ln R_{ct} = \ln \frac{R}{n^2 F^2 c_T A_f (M^+)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha} + \frac{\Delta G}{RT} - \ln \frac{1}{T} \quad (4)$$

其中  $M^+$  为电极表面溶液中的锂离子浓度,  $x$  为嵌锂度 (the intercalation level),  $c_T$  为在  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中锂离子的最大嵌入浓度 (单位  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $n$  为反应中转移的电子数, 为电化学反应对称因子,  $F$  为法拉第常数,  $R$  为气体常数,  $A_f$  为指前因子.  $\Delta G$  为嵌入反应活化能, 可表示为:

$$\Delta G = \Delta G_{0c} + \alpha (nFE_0 + \Delta G_{\text{int}}) \quad (5)$$

其中  $\Delta G_{0c}$  为由化学因素决定的反应活化能,  $\Delta G_{\text{int}}$  为由于锂离子嵌入而引起的摩尔嵌入自由能, 可表示为:

$$\Delta G_{\text{int}} = a + gx \quad (6)$$

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.

将(6)式代入(5)可得

$$\Delta G = \Delta G_{0c} + \alpha (nFE_0 + a + gx) \quad (7)$$

(7)式预示,  $\Delta G$  随电位的升高, 即  $x$  的减小而减小.

当  $1/T$  很小时, 对  $\ln(1/T)$  进行泰勒级数展开, 并忽略高次项, 则(4)式可变换为

$$\ln R_{ct} = \ln \frac{R}{n^2 F^2 c_T A_f (M^+)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha} + \frac{(\Delta G - R)}{RT} + 1 \quad (8)$$

从式(8)可以看出, 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,  $\ln R_{ct} \sim T^{-1}$  同样也呈线性变化关系.

图 8 为尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}$  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. 从图 8 可以看出  $\ln R_{ct} \sim T^{-1}$  均呈现较好的线性关系. 从图 8 中的直线斜率计算得到尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}$  电解液中 3.90, 3.95 和 3.98 V 时的  $\Delta G$  分别为 58.44, 51.37 和 49.40 kJ/mol, 其平均值为 53.07 kJ/mol; 上述结果表明, 随电极电位的升高,  $\Delta G$  的值减小, 与(7)式预示的结果相一致.

$\ln R_{ct}$

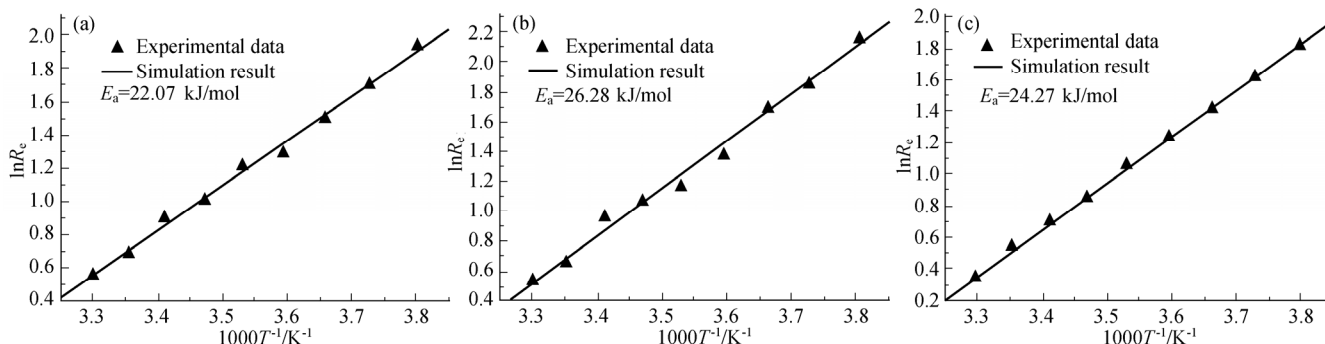


图 7  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极电子电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线  
Figure 7 Variations of the logarithm of  $R_e$  of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode with  $1/T$

(a) 3.90 V; (b) 3.95 V; (c) 3.98 V

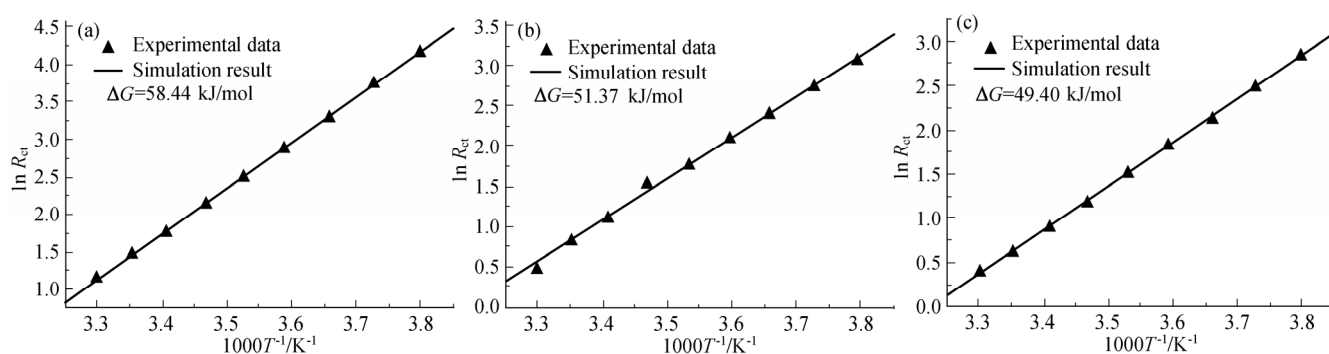


图8 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极电荷传递电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线

Figure 8 Variations of the logarithm of  $R_{ct}$  of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode with  $1/T$

(a) 3.90 V; (b) 3.95 V; (c) 3.98 V

### 3 结论

运用 EIS 研究了尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC 电解液中 -10~30 °C 范围内的阻抗谱特征及 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, 温度的变化强烈影响尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极的阻抗谱特征, 与材料电子电导率相关的半圆和与 SEI 膜相关的半圆会随着温度的升高而发生融合。测得尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC 电解液中, 锂离子迁移通过 SEI 膜的离子跳跃能垒平均值为 15.49 kJ/mol; 电子电导率的热激活活化能平均值为 24.21 kJ/mol; 嵌入反应活化能平均值为 53.07 kJ/mol。

**致谢** 感谢东莞新能源科技有限公司和深圳贝特瑞新能源材料股份有限公司为本论文完成提供了所需的电池材料。

### References

- Lü, 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.
- Lü, D. S.; Li, W. S.; Zuo, X. X.; Yuan, Z. Z.; Huang, Q. M. *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.
- Zhuang, Q. C.; Tian, L. L.; Wei, G. Z.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *Chin. Sci. Bull.* **2009**, *54*, 2627.
- Zhuang, Q. C.; Wei, T.; Wei, G. Z.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*(19), 2184 (in Chinese).  
(庄全超, 魏涛, 魏国祯, 董全峰, 孙世刚, 化学学报, **2009**, *67*(19), 2184.)
- Aurbach, D.; Gamolsky, K.; Markovsky, B.; Salitra, G.; Golfer, Y.; Heider, U.; Oesten, R.; Schmidt, M. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1322.
- Aurbach, D.; Levi, M. D.; Gamulski, K.; Markovsky, B.; Salitra, G.; Levi, E.; Heider, U.; Heider, L.; Oesten, D. *J. Power Sources* **1999**, *81*~82, 472.
- Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E.; Teller, H.; Markovsky, B.; Salitra, G.; Heider, U.; Heider, L. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3024.
- Levi, M. D.; Gamolsky, K.; Aurbach, D.; Heider, U.; Oesten, R. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1781.
- Zhuang, Q. C.; Wei, G. Z.; Xu, J. M.; Fan, X. Y.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 724 (in Chinese).  
(庄全超, 魏国祯, 许金梅, 樊小勇, 董全峰, 孙世刚, 化学学报, **2008**, *66*, 724.)
- Peled, E. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047.
- Vijh, A. K. *Electrochemistry of Metals and Semiconductors: the Application of Solid State Science to Electrochemical Phenomena* (Marcel Dekker, New York, **1973**), Eds. by Diggle, J. W.; Vijh, A. K. *The Anodic Behavior of Metals and Semiconductors Series: Oxides and Oxide Films* (Marcel Dekker, New York, **1976**), Vol. 4.
- Li, Y.; Wu, H. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 157.
- Barrel, G.; Diard, J. P.; Montella, C. *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 239.

(A0910164 Cheng, F.; Lu, Y.)