

锂离子电池的电化学阻抗谱分析*

庄全超^{1**} 徐守冬¹ 邱祥云¹ 崔永丽¹ 方亮¹ 孙世刚^{2**}

(1. 中国矿业大学材料科学与工程学院 徐州 221116;

2. 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 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,广泛应用于研究锂离子在锂离子电池嵌合物电极活性材料中的嵌入和脱出过程。本文从分析嵌合物电极的EIS谱特征入手,探讨了电化学阻抗谱中各时间常数的归属问题,重点讨论了与锂离子嵌脱过程相关的动力学参数,如电荷传递电阻、活性材料的电子电阻、扩散以及锂离子扩散迁移通过固体电解质相界面膜(SEI膜)的电阻等,对电极极化电位和温度的依赖关系。

关键词 锂离子电池 电化学阻抗谱 SEI膜 电子电导率 电荷传递电阻

中图分类号: O646; O657.1; TM911 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2010)06-1044-14

Diagnosis of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Lithium Ion Batteries

Zhuang Quanchao^{1**} Xu Shoudong¹ Qiu Xiangyun¹ Cui Yongli¹ Fang Liang¹ Sun Shigang^{2**}

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology,

Xuzhou 221116, China; 2. State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is one of the most powerful tools to analyze electrochemical processes occurring at electrode/electrolyte interfaces, and has been widely used to analyze the insertion/desertion process of lithium ion in the intercalation electrode for lithium ion battery. In this paper, the ascription of each time constant of EIS spectra is discussed, based on analyzing the common EIS features of intercalation electrode. The kinetic parameters in the lithium ion insertion/desertion, dependent on temperature and electrode polarization, such as the charge transfer resistance, the electronic resistance of activated material, the resistance of SEI film that lithium ion transferring through, are also discussed based on the theoretical analysis.

Key words lithium ion batteries; electrochemical impedance spectroscopy (EIS); SEI film; electronic conductivity; charge transfer resistance

Contents

1 Introduction

2 The common EIS features of intercalation electrode

3 The analysis of electrochemical impedance spectroscopy

3.1 The analysis of high-frequency arc

3.2 The analysis of medium to high-frequency arc

3.3 The analysis of medium-frequency arc

3.4 The analysis of low-frequency straight line

3.5 The analysis of the lowest-frequency domain

4 Conclusion

收稿: 2009年7月, 收修改稿: 2009年9月

* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2009CB220102)和中国矿业大学青年科技基金项目(No. ON080282)资助

** Corresponding author e-mail: zhuangquanchao@126.com; sgsun@xmu.edu.cn

1 引言

自20世纪90年代初,锂离子电池实现商品化应用以来,它在便携式电子设备如移动电话、笔记本电脑、数码相机等中获得了广泛的应用,而且有望在电动汽车、混合动力汽车、军事和航天等领域获得进一步的应用,是目前最为先进的一种绿色二次电池。所谓锂离子电池是指使用能可逆嵌入和脱出锂离子的嵌入化合物(简称嵌合物)分别作为正负极的二次电池,其充放电过程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脱出,嵌入负极;放电时,锂离子从负极中脱出,嵌入正极。因此锂离子电池正负极材料的充放电容量、循环稳定性和充放电倍率等重要性能,均与锂离子在嵌合物电极材料中的脱出和嵌入过程密切相关^[1-3]。研究锂离子在正负极的活性物质嵌入和脱出过程中的相关动力学参数,如电荷传递电阻、活性材料的电子电阻、扩散以及锂离子扩散迁移通过固体电解质相界面(solid electrolyte interface, SEI)膜的电阻等,在充放电过程中对电极电位、温度和充放电循环次数等的依赖关系,以及这些动力学参数对电极组成、电解液组成的依赖关系,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^[4,5]。

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)是研究电化学界面过程的重要方法,在过去的十多年里,EIS被广泛应用于研究锂离子在碳材料和过渡金属氧化物中的嵌入和脱出过程。EIS技术是通过对电化学体系施加一定振幅、不同频率的正弦波交流信号,获得频域范围内相应电信号反馈的交流测试方法。对于EIS技术的基本原理,在一些重要的专著^[6-9]中已有很好的综述,本文不再赘述。本文从分析嵌合物电极的EIS谱特征入手,探讨EIS谱中各时间常数的归属问题,重点讨论了锂离子在正负极活性物质嵌入和脱出过程中相关动力学参数,如电荷传递电阻、活性材料的电子电阻、扩散以及锂离子扩散迁移通过SEI膜的电阻等对电极极化电位和温度的依赖关系。

2 嵌合物电极的电化学阻抗谱特征概述

与经典电化学体系中电化学反应都是发生在电极/电解液界面上的电子传递反应不同,锂离子在嵌合物电极中的脱出和嵌入过程是一种特殊的电化学反应,通常称为电化学嵌入反应。该反应进行时,在

电极/电解液界面上发生的不是电子的传递,而是离子的迁越,同时,在电化学嵌入反应过程中,离子嵌入电极内部,使电极的组成和性质逐渐改变。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每一步弛豫时间常数的不同,在较宽频率范围内表征电化学嵌入反应的每一步。

描述电化学嵌入反应机制的模型主要有两种,即吸附模型(adsorption model)和表面层模型(surface layer model)。吸附模型,也称为吸附原子模型(adatom model)或吸附离子模型(adion model),通常用于描述水溶液中金属离子电沉积的过程,最早由Bruce等^[10,11]提出,用于描述锂离子在LiTiS₂中的脱出和嵌入过程。根据该模型^[10-13],锂离子在嵌合物电极中的脱出和嵌入过程主要包括:(1)靠近电极表面的溶剂化锂离子发生部分去溶剂化,吸附在电极表面上形成吸附锂离子;同时,活性材料由外电路获得电子,电子进入活性材料的价带,并扩散到达嵌锂位附近,使电荷达到平衡;(2)部分去溶剂化的吸附锂离子在电极表面并扩散迁移至嵌锂位,同时吸附锂离子完全去溶剂化进入活性材料晶格;(3)最后锂离子和电子共同扩散至活性材料内部。根据这一模型,锂离子在嵌合物电极中脱出和嵌入过程的EIS谱包括3个部分:高频区域,与电极表面溶剂化锂离子的部分去溶剂化和吸附锂离子形成反应有关的半圆;中频区域,与吸附锂离子完全去溶剂化进入活性材料晶格有关的半圆;低频区域,与锂离子固态扩散有关的斜线。虽然吸附模型在一定程度上能够解释实验中观察到的某些现象,但没有得到人们的广泛认可,这主要是因为嵌合物电极表面通常存在SEI膜,它对电极材料的性能有着至关重要的影响已是人们普遍接受的事实^[14],而吸附模型几乎完全忽略了SEI膜对锂离子在嵌合物电极中嵌入和脱出过程的影响。

表面层模型是目前得到普遍认可的电化学嵌入反应机制的模型,该模型最早由Thomas等^[15]提出,用于描述锂离子在LiCoO₂中的嵌入和脱出过程。根据该模型,嵌合物电极表面通常为表面层电解质(SEI膜)覆盖,表面层电解质具有比液体电解质小的离子电导率,离子扩散迁移通过表面层可用离子嵌入(insertion-ion)电阻和表面层电解质极化电容组成的并联电路表示。根据这一模型,锂离子在嵌合物电极中脱出和嵌入过程的EIS谱也包括3个部分:高频区域,与锂离子扩散迁移通过SEI膜有关的半圆;中频区域,与电荷传递过程有关的半圆;低频

区域,与锂离子固态扩散有关的斜线。Aurbach 等^[16-19]进一步发展了表面层模型,认为嵌合物电极表面 SEI 膜与金属锂电极和极化至低电位下的惰性金属电极表面 SEI 膜具有类似的化学与物理性质,都具有多层结构;同时,考虑嵌入和脱出过程中锂离子在嵌合物电极活性材料中的累积和消耗,他们进而提出^[20-23],锂离子在嵌合物电极中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、锂离子通过多层 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,其等效电路图如图 1 所示。按 Aurbach 等的观点,锂离子在嵌合物电极中的脱出和嵌入过程的 EIS 谱包括 4 个部分: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,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相关的一条垂线。在过去的十多年里,Aurbach 等的观点得到人们的普遍认可,被广泛地引用。

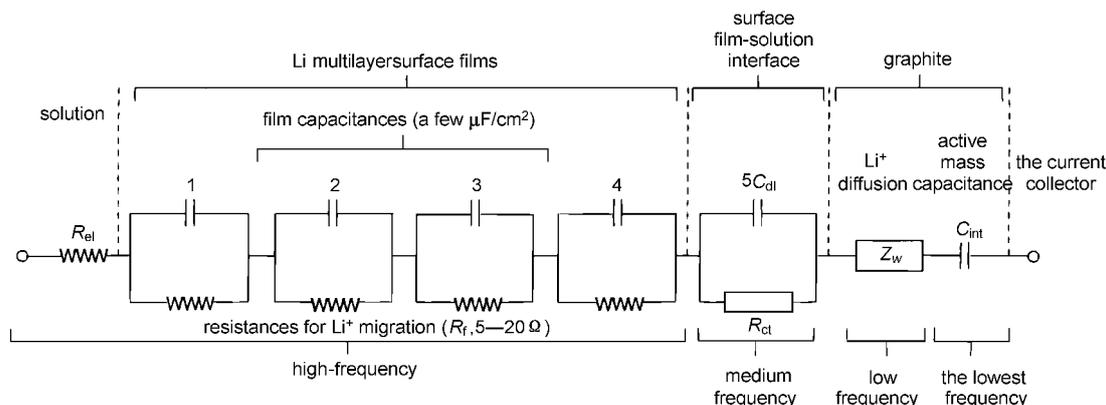


图 1 锂离子在嵌合物电极中嵌入和脱出过程 EIS 的等效电路图^[22]

Fig. 1 Equivalent circuit used for analysis of impedance spectra of the lithium ion insertion/desertion in the intercalation electrode^[22]

但 Aurbach 等的模型显然是基于假定嵌合物电极为均匀薄膜电极的基础上获得的,而忽略了嵌合物电极的多孔电极特性,即嵌合物电极是由电活性粉末材料组成的,宏观上嵌合物电极的嵌锂特性是锂离子在单个粉末颗粒中嵌入和脱出过程的集中表现。此外,Aurbach 等的模型没有考虑锂离子嵌入导致的活性材料颗粒晶体结构改变或新相生成的过程。Barsoukov 等^[24, 25]基于对锂离子在单个活性材料颗粒中嵌入和脱出过程分析的基础上,给出了锂离子在嵌合物电极中嵌入和脱出过程(嵌锂物理机制)的微观模型示意图(如图 2 所示)。认为锂离子在嵌合物电极中的脱出和嵌入过程包括以下几个步骤:(1)电子通过活性材料颗粒间的运输、锂离子在活性材料颗粒空隙间电解液中的运输;(2)锂离子通过活性材料颗粒表面绝缘层(SEI 膜)的扩散迁移;(3)电子/离子导电结合处的电荷传输过程;(4)锂离子在活性材料颗粒内部的固体扩散过程;(5)锂离子在活性材料中的累积和消耗以及由此导致活性材料颗粒晶体结构的改变或新相的生成。按 Barsoukov 对锂离子在嵌合物电极中的脱出和嵌入

过程的分析,锂离子在嵌合物电极中的脱出和嵌入过程的典型 EIS 谱包括 5 个部分(如图 3 所示)^[8]:(1)超高频区域(10 kHz 以上),与锂离子和电子通过电解液、多孔隔膜、导线、活性材料颗粒等运输有关的欧姆电阻,在 EIS 谱上表现为一个点,此过程可用一个电阻 R_s 表示;(2)高频区域,与锂离子通过活性材料颗粒表面绝缘层的扩散迁移有关的一个半圆,此过程可用一个 R_{SEI}/C_{SEI} 并联电路表示。其中, R_{SEI} 即为锂离子扩散迁移通过 SEI 膜的电阻;(3)中频区域,与电荷传递过程相关的一个半圆,此过程可用一个 R_{ct}/C_{dl} 并联电路表示。 R_{ct} 为电荷传递电阻,或称为电化学反应电阻, C_{dl} 为双电层电容;(4)低频区域,与锂离子在活性材料颗粒内部的固体扩散过程相关的一条斜线,此过程可用一个描述扩散的 Warburg 阻抗 Z_w 表示;(5)极低频区域($< 0.01\text{Hz}$),与活性材料颗粒晶体结构的改变或新相的生成相关的一个半圆以及锂离子在活性材料中的累积和消耗相关的一条垂线组成,此过程可用一个 R_b/C_b 并联电路与 C_{int} 组成的串联电路表示。其中, R_b 和 C_b 为表征活性材料颗粒本体结构改变的电阻

和电容 C_{int} 为表征锂离子在活性材料累积或消耗的嵌入电容。

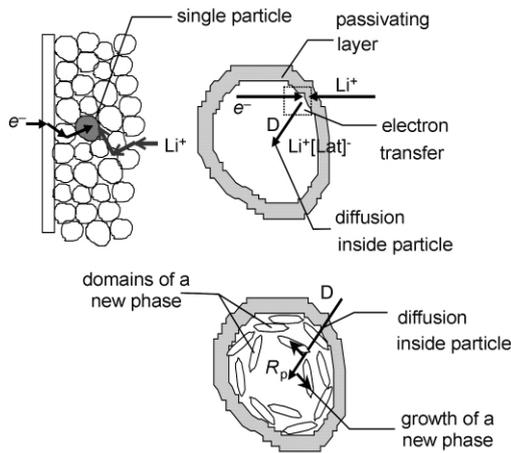


图 2 Barsoukov 等建议的嵌合物电极中嵌锂物理机制模型示意图^[24]

Fig. 2 Pictorial representation model for lithium ion insertion/desertion into the intercalation electrode proposed by Barsoukov et al^[24]

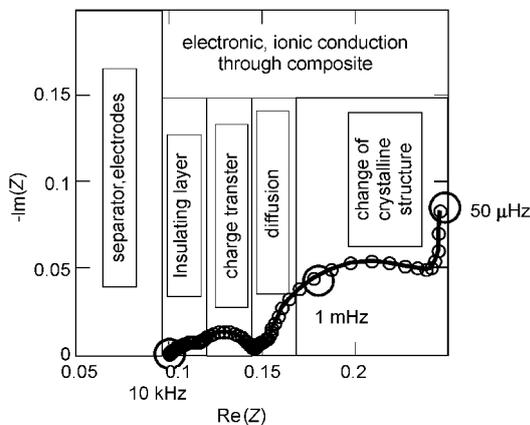


图 3 锂离子在嵌合物电极中脱出和嵌入过程的典型电化学阻抗谱^[8]

Fig. 3 Typical impedance spectra of intercalation electrode^[8]

目前商品化锂离子电池中广泛使用的嵌合物电极(本文称之为实用化嵌合物电极)通常是由活性材料、导电剂和黏合剂组成的复合电极。如前文述及,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。因此正常的充放电过程需要锂离子和电子的共同参与,这就要求锂离子电池的电极必须是离子和电子的混合导体,电极反应只能够发生在电解液、导电剂、活性材料的接合处^[26]。然而事实上,锂离子电池的正极活性材料多为过渡金属氧化物或者过渡金属磷酸盐,它们的导电性都

不尽如人意。它们往往都是半导体甚至绝缘体,导电性较差,必须要加入导电剂来改善导电性。负极石墨材料的导电性稍好,但是在多次充放电中,石墨材料的膨胀收缩会使石墨颗粒间的接触减少、间隙增大,甚至有些脱离集电极,成为死的活性材料,不再参与电极反应,所以也需要加入导电剂保持循环过程中负极材料导电性的稳定,而 Barsoukov 等给出的嵌锂物理机制模型中没有考虑导电剂对锂离子嵌入和脱出过程的影响。无论是锂离子电池正极活性材料还是石墨负极材料,相比而言,导电剂(如炭黑)的电子导电性能都更优异。有理由相信,电子在实用化嵌合物电极中的输运过程不可能按 Barsoukov 等所描述的方式,即通过活性材料颗粒及其连接处输运,而应该包含两个不同的步骤:电子首先通过导电剂输运到导电剂与活性材料的接合处;而后电子在活性材料颗粒内部扩散到达嵌锂位附近,即在锂离子嵌入实用化嵌合物电极活性材料过程中,电子的转移是通过导电剂和活性材料的颗粒接触处完成的。因此,Barsoukov 等所提出的嵌锂物理机制模型不适合于描述实用化嵌合物电极中锂离子的嵌入和脱出过程,而只适合于描述通过溅射方法或溶胶-凝胶法制备的不含导电剂和黏合剂的薄膜电极中锂离子嵌入和脱出的机制。

为此,在最近的研究工作,我们^[27]修正了 Barsoukov 等提出的嵌锂物理机制模型,以使其适合于描述锂离子在实用化嵌合物电极中的嵌入和脱出机制。如图 4 所示,与 Barsoukov 等所提出的嵌锂物理机制模型相比,这一模型充分考虑了导电剂对锂离子嵌入和脱出过程的影响,即电子传输过程对嵌锂过程的影响。从图 4 可以看出,由于 SEI 膜对电

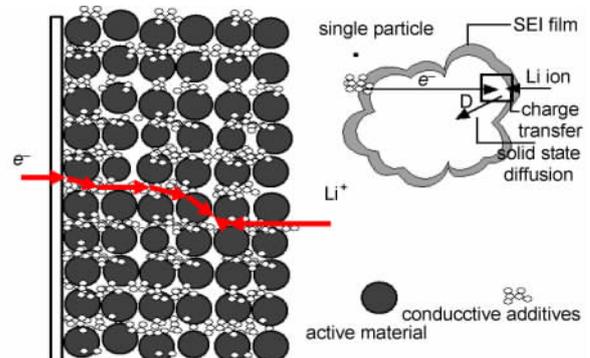


图 4 实用化嵌合物电极中嵌锂过程物理机制模型示意图^[27]

Fig. 4 Pictorial representation model for lithium ion insertion/desertion into the intercalation electrode^[27]

子是绝缘的,电极活性材料颗粒电子的获得只能通过导电剂与电极活性材料颗粒的连接处实现,电子进入活性材料的价带后,扩散到达嵌锂位附近一般存在一定的距离,这必然导致锂离子在导电性较差的活性材料中的嵌入和脱出过程中,电子的传输过程将是关键步骤之一,尤其对电子导电性能较差的锂离子电池正极活性材料^[28,29]。因此锂离子在实用化嵌合物电极中的脱出和嵌入过程的典型 EIS 谱除包括 Barsoukov 等给出的 5 个步骤外,还应包括电子在活性材料颗粒内部的运输步骤,此过程可用一个 R_e/C_e 并联电路表示, R_e 即为活性材料的电子电阻(与活性材料的电子电导率有关),它反映了电子

在活性材料颗粒中传输过程的难易。由于锂离子通过活性材料颗粒表面 SEI 膜的扩散迁移和电子在活性材料颗粒内部运输是一对相互耦合的过程,且锂离子通过活性材料颗粒表面 SEI 膜的扩散迁移是导致电子在活性材料颗粒内部运输的起因,因此电子在活性材料颗粒内部的运输应是锂离子通过活性材料颗粒表面 SEI 膜的扩散迁移后继步骤,它们共同的后继步骤是电荷传递过程。所以在 EIS 谱中与电子在活性材料颗粒内部运输相关的半圆应出现在与锂离子通过活性材料颗粒表面 SEI 膜的扩散迁移相关的半圆和与电荷传递过程相关的半圆之间,即 EIS 谱的中高频区域。

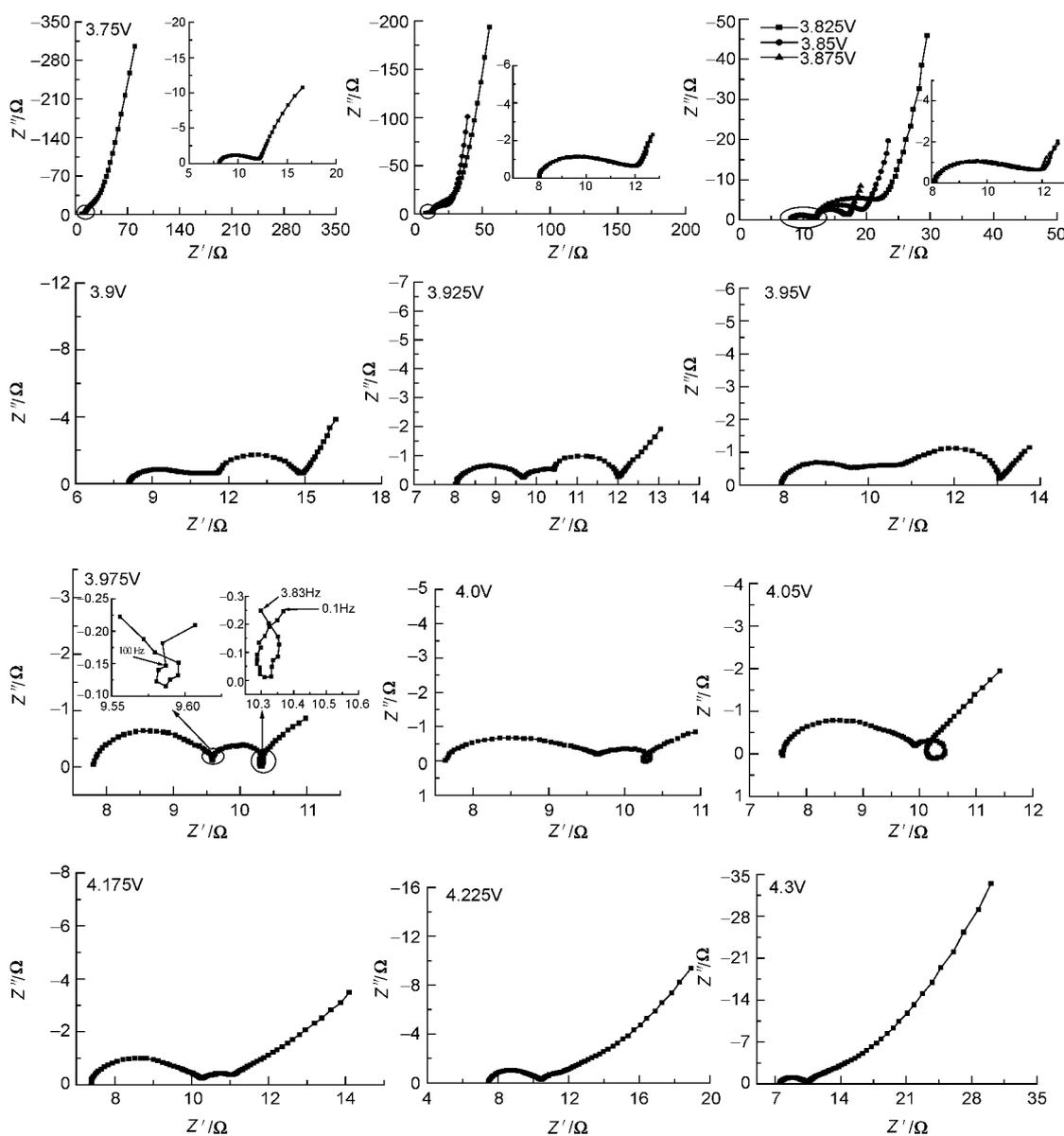


图 5 尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次充电过程中在不同电极极化电位下 EIS 的变化^[27]

Fig. 5 The EIS of spinel LiMn_2O_4 electrode at different potentials in the first charge process^[27]

在 EIS 实际应用中,由于受实验条件的限制,其测试范围一般为 10^5-10^{-2} Hz,因而在 EIS 谱中通常观察不到极低频区域 (< 0.01 Hz) 与活性材料颗粒晶体结构的改变或新相的生成相关的半圆以及与锂离子在活性材料中的累积和消耗相关的垂线 ($50 \mu\text{Hz}$ 附近),此时典型的 EIS 谱特征主要由 4 部分组成:(1)高频区域,与锂离子通过活性材料颗粒表面 SEI 膜扩散迁移相关的半圆;(2)中高频区域,与电子在活性材料颗粒内部的输运有关的半圆;(3)中频区域,与电荷传递过程有关的半圆;(4)低频区域,与锂离子在活性材料颗粒内部的固体扩散过程相关的一条斜线。但也会因活性材料的不同而有所不同,对石墨负极或其他炭负极而言,其活性材料为电子的良导体, R_e 很小,因而其 EIS 谱中不存在与 R_e/C_e 并联电路相关的半圆,此时 EIS 谱由与 $R_{\text{SEI}}/C_{\text{SEI}}$ 并联电路、 $R_{\text{ct}}/C_{\text{dl}}$ 并联电路相关的两个半圆和反映锂离子固态扩散过程的斜线三部分组成。文献中报道的 EIS 研究结果,绝大部分具有上述典型的 EIS 谱特征^[30-37]。但也有部分研究人员报道的 EIS 谱只由与 $R_{\text{ct}}/C_{\text{dl}}$ 并联电路相关的半圆和反映锂离子固态扩散过程的斜线两部分组成^[38-41],通常他们对导致这一研究结果的原因不加任何解释。上述研究结果通常都是在薄膜电极获得的,因而笔者认为产生这一现象的原因是由于薄膜电极上石墨或其他炭材料的含量非常少,导致其电极的 R_{SEI} 较小,因此 EIS 谱中不存在与 $R_{\text{SEI}}/C_{\text{SEI}}$ 并联电路相关的半圆。对锂离子电池过渡金属氧化物或过渡金属磷酸盐正极而言,理论上其 EIS 谱特征应由上述 4 部分组成,但由于锂离子通过活性材料颗粒表面 SEI 膜的扩散迁移和电子在活性材料颗粒内部的输运是一对相互耦合的过程,因此与 R_e/C_e 和 $R_{\text{SEI}}/C_{\text{SEI}}$ 并联电路相关的两个半圆较易相互重叠,而在 EIS 谱上表现为一个半圆。在一定条件下能够观察到它们相互分离和重叠的过程。最近笔者在运用 EIS 研究尖晶石 LiMn_2O_4 电极的充放电过程中,观察到这一奇特的现象^[27],如图 5 所示。文献中报道的锂离子电池实用化过渡金属氧化物或过渡金属磷酸盐正极的 EIS 谱特征基本上都是由两个半圆或三个半圆与一条斜线组成^[42-44],且 EIS 由两个半圆与一条斜线组成最为常见,与我们上述的分析基本上是吻合的。此外,与炭负极的现象类似,EIS 只由一个半圆与一条斜线组成的情况,也多是在薄膜电极^[45-47]或粉末微电极上获得的^[48,49]。

3 电化学阻抗谱的解析

在 EIS 实际应用中面临的一个主要问题是其不确定性,主要表现为很多不同的物理过程或一个复杂过程的不同步骤呈现为相似的阻抗谱特征。对于经典的电化学体系通常包括电荷传递、扩散和还原产物的吸附等过程,如果所有吸附位置具有相同的位能,也就是说电极的表面是能量均匀的,那么对上述过程的区分是非常容易的。然而与上述经典电化学体系相比,在嵌锂电极中发生的过程要复杂得多,这主要是因为嵌锂电极通常都是由粘合剂、活性材料、导电剂和集流体组成的复合电极,嵌锂电极的组成和活性材料颗粒的大小以及电极的厚度和制备工艺等许多因素均会对阻抗谱特征产生重要的影响^[50,51]。因此通过详细的理论分析和对比实验确定 EIS 谱中每一时间常数对应的物理过程是非常重要的。

3.1 高频谱解析

根据前文的分析,实用化嵌合物电极 EIS 谱的高频区域是与锂离子通过活性材料颗粒表面 SEI 膜的扩散迁移相关的半圆(高频区域半圆,简称 HFA),可用一个并联电路 $R_{\text{SEI}}/C_{\text{SEI}}$ 表示。虽然大多数研究人员都接受这一观点,但仍有一些研究人员对 HFA 的归属问题持异议的态度。对石墨负极而言,如果 HFA 与锂离子通过 SEI 膜的迁移有关,在石墨负极首次阴极极化过程中应能观察到 HFA 的成长过程。然而一些研究者发现^[52-54],在经历电化学扫描循环(或充放电)以前石墨负极 EIS 的高频区域就存在 HFA,在石墨负极首次阴极极化过程中,随电极电位的降低 HFA 几乎观察不到任何变化,因此将 HFA 主要归因于接触问题。另外一些研究者则将其归因于复合电极的非理想行为,如材料的多孔性,材料表面的粗糙度^[55,56]。在近期的研究工作中,我们在自制三电极玻璃电解池中运用 EIS 研究了石墨负极的首次阴极极化过程,发现在经历电化学扫描循环(或充放电)以前 EIS 的高频区域不存在 HFA;随电极极化电位的降低,观察到 HFA 从出现、成长到稳定的过程^[57],如图 6 所示。将这一方法应用于研究锂离子电池电解液中甲醇杂质对石墨电极性能影响的机制和温度对石墨电极性能的影响,均获得较好的结果^[58,59],这些研究成果为 HFA 的归属问题提供了有力的证据。

R_{SEI} 和 C_{SEI} 是表征锂离子通过活性材料颗粒表面 SEI 膜扩散迁移过程的基本参数,从理论和实验

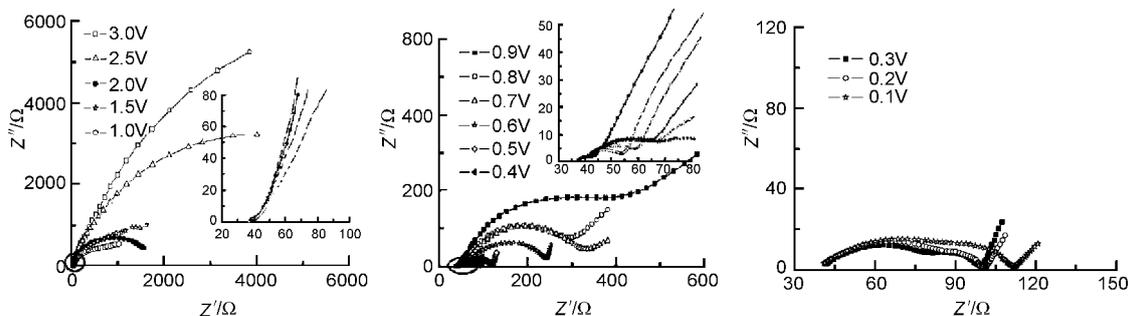


图 6 石墨电极在首次阴极极化过程的 Nyquist 图随电极电位的变化^[57]

Fig. 6 Nyquist plots of graphite electrode during the first lithiation at various potentials^[57]

上深入探讨它们与 SEI 膜的厚度、时间、温度的关系,是运用 EIS 研究锂离子通过活性材料颗粒表面 SEI 膜扩散迁移过程的基础。

3.1.1 R_{SEI} 和 C_{SEI} 与 SEI 膜厚度的关系

根据 SEI 模型原理^[60-62],SEI 膜的电阻 R_{SEI} 和电容 C_{SEI} 与 SEI 膜的电导率 ρ 和介电常数 ϵ 的关系如式(1)和式(2)所示。

$$R_{SEI} = \rho l / S \quad (1)$$

$$C_{SEI} = \epsilon S / l \quad (2)$$

式中 l 为 SEI 膜的厚度; S 为电极的表面积。如果假定锂离子在嵌合物电极的嵌入和脱出过程中 ρ 、 ϵ 和 S 变化较小,显然 R_{SEI} 增大和 C_{SEI} 减小,意味着 SEI 厚度的增加,因此我们可由锂离子在嵌合物电极的嵌入和脱出过程中 R_{SEI} 和 C_{SEI} 随时间和电极电位的变化,而预测 SEI 膜的生成情况。

3.1.2 SEI 膜的生长规律(R_{SEI} 与时间的关系)

SEI 膜的生长规律^[63,64]是基于对金属锂表面 SEI 膜生长规律的分析获得的,但对极化至低电极电位下的炭负极或过渡金属氧化物与过渡金属磷酸盐正极同样具有参考价值。对金属锂电极而言,SEI 膜的生长过程可分为两种极端的情况:(1) 锂电表面的 SEI 膜不是完全均匀的,即锂电表面存在锂离子溶解阳极区域和电子穿过 SEI 膜导致溶剂还原的阴极区域,这种情况一般出现在实际的电池体系中,这是因为实际电池体系中往往存在一些杂质,它们导致了阴极区域的存在;(2) 锂电表面的 SEI 膜是完全均匀的,其表面不存在阴极区域,在这种情况下,电子通过 SEI 膜扩散至电解液一侧成为决速步骤。

对于第一种情况,这一过程的推动力来自金属锂与电解液组分之间的电势差 ΔV_{M-S} ,作为一种近似的情况,我们假定:(1) 腐蚀电流服从欧姆定律;(2) SEI 膜的电子电导率(ρ_e)随时间变化保持不变。

则腐蚀电流密度可表示为

$$i_{corr} = \Delta V_{M-S} / \rho_e l \quad (3)$$

式中 l 为 SEI 膜的厚度,如果假定腐蚀反应的全部产物都沉积到锂电电极上,形成了一个均匀的膜,那么可以得到

$$\frac{dl}{dt} = K i_{corr} \quad (4)$$

其中 K 为常数,从式(3)和式(4)可得

$$\frac{dl}{dt} = \frac{K \Delta V_{M-S}}{\rho_e l} \quad (5)$$

对式(5)积分可得

$$l = \left(l_0^2 + \frac{2K \Delta V_{M-S}}{\rho_e} \cdot t \right)^{1/2} \quad (6)$$

当 $t = 0$ 时, $l = l_0$ 。

对于第二种情况,电子通过 SEI 膜扩散至电解液一侧成为决速步骤时,腐蚀电流密度遵循式(7):

$$i_{corr} = \frac{FDC_0}{l} \quad (7)$$

式中 D 为电子在 SEI 膜中的扩散系数; C_0 为靠近金属一侧 SEI 膜中电子的浓度。从式(7)和式(4)可得

$$\frac{dl}{dt} = \frac{KFDC_0}{l} \quad (8)$$

积分后可得

$$l = (l_0^2 + 2KFDC_0 t)^{1/2} \quad (9)$$

式(6)和式(9)即为 SEI 膜生长的抛物线定理。

虽然上述两种机制都可获得 SEI 膜厚度随时间呈抛物线增长的规律,但这只是一种高度近似的结果。在实际电池体系中,由于 ρ_e 和 D 均可能随 l 改变而改变,SEI 膜可能会因破裂、不均匀等情况,从而导致 SEI 膜的增长偏离抛物线定理。我们在研究尖晶石 $LiMn_2O_4$ 开路电位下在电解液中的浸泡过程时,发现随着时间的延长, R_{SEI} 与时间的关系近似呈抛物线增长^[65]。

3.1.3 R_{SEI} 与电极极化电位的关系

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式(10)来描述^[63,64,66]。

$$i = 4zFavc \exp(-W/RT) \sinh(azFE/RT) \quad (10)$$

式中 a 为离子跳跃半距离(the jump's half distance); ν 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,

$$\eta = \eta_{SEI} = El \quad (11)$$

式中 η 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,对式(10)进行线性化可得

$$i = (4z^2 F^2 a^2 cv/RTl) \exp(-W/RT) \eta \quad (12)$$

从而,SEI 膜电阻 R_{SEI} 可表示为

$$R_{SEI} = (RTl/4z^2 F^2 a^2 cv) \exp(W/RT) \quad (13)$$

对式(13)进一步变换可得

$$\ln R_{SEI} = \ln(RTl/4z^2 F^2 a^2 cv) + W/RT \quad (14)$$

从式(14)可以看出, $\ln R_{SEI} - T^{-1}$ 呈线性变化关系,从直线的斜率可求得 W 的值。根据式(14)我们测定了 LiCoO_2 正极在 1M $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 和 1M $\text{LiPF}_6\text{-PC:DMC} + 5\% \text{VC}$ 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^[67]。

3.2 中高频谱解析

根据前文对锂离子在实用化嵌合物电极中嵌入和脱出过程的分析,实用化嵌合物电极 EIS 谱的中高频区域是与电子在活性材料颗粒内部的运输过程相关的一个半圆,可用一个 R_e/C_e 并联电路表示。 R_e 即为活性材料的电子电阻,是表征电子在活性材料颗粒内部的运输过程的基本参数。

根据欧姆定律,电阻 R 与电导率 σ 有如下关系,

$$R = \frac{S}{\sigma L} \quad (15)$$

式中 L 为材料厚度; S 为材料面积。从式(15)可以得出,对固定的电极而言, R_e 随电极极化电位或温度的变化反映了材料电子电导率随电极极化电位或温度的变化。因而从本质上说,实用化嵌合物电极 EIS 谱的中高频区域的半圆是与活性材料电子电导率相关的。

3.2.1 R_e 与温度的关系

电导率与温度的关系通常由 Arrhenius 方程

给出,

$$\sigma = A \exp(-E_a/RT) \quad (16)$$

式中 A 为指前因子; E_a 为热激活活化能。

从式(15)和式(16)可得

$$R = \frac{S}{AL} \exp(E_a/RT) \quad (17)$$

对式(17)进一步变换可得

$$\ln R = \ln \frac{S}{AL} + \frac{E_a}{RT} \quad (18)$$

从式(18)可以得出, $\ln R_e - T^{-1}$ 呈线性变化关系,从直线的斜率可求得 E_a 的值。根据式(15)我们测定了 LiCoO_2 正极在 1M $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 和 1M $\text{LiPF}_6\text{-PC:DMC} + 5\% \text{VC}$ 电解液中,电子电导率的热激活活化能平均值分别为 39.08 kJ/mol 和 53.81 kJ/mol^[67]。

3.2.2 R_e 与电极极化电位的关系

锂离子电池正极活性材料(过渡金属氧化物或过渡金属磷酸盐)电子电导率一般都较小,属于半导体材料,按其导电机制的不同可为 n 型半导体和 p 型半导体材料,由于其导电机制不同,它们相应的 R_e 与电极极化电位之间的关系也不同。

LiCoO_2 是典型的 p 型半导体(带隙宽度 $E_g = 2.7 \text{eV}$)^[68-70],主要靠空穴导电。对于 Li_xCoO_2 ,当 $x < 1$ 就具有部分充满的价带,每一个锂离子从 LiCoO_2 晶格中脱出时,就会在价带中产生一个空穴,即

$$p = 1 - x \quad (19)$$

式中 p 为自由空穴的浓度。当 $x < 0.75$ 时, Li_xCoO_2 中就具有足够的空穴以产生有效的屏蔽,因此在这一区域价带中的空穴发生了离域化,从而使 Li_xCoO_2 表现出金属的电导性能。上述行为可从红外吸收光谱中低波数区间清楚地观察到存在由空穴引起的强吸收而得到证实^[68]。因此 LiCoO_2 正极在充放电过程中,其电子电导率的变化可分为 3 个区域:(1) Li_xCoO_2 表现为半导体的区域;(2) 空穴发生离域化的区域;(3) Li_xCoO_2 表现为金属的区域。

对 p 型半导体(无论其电导行为表现为半导体还是金属)而言,其电子电导率 σ 可表示为

$$\sigma = pq\mu \quad (20)$$

式中 μ 为空穴迁移率; q 为电子电荷。

如果假定 Li_xCoO_2 中不存在锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互作用,即锂离子的嵌入过程可用兰缪尔嵌入等温式(Langmuir insertion isotherm)描述时,锂离子嵌入度 x 与电极电位 E 应

具有如下关系^[71],

$$x/(1-x) = \exp[f(E - E_0)] \quad (21)$$

式中 $f = F/RT$ (F 为法拉第常数; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度) E 和 E_0 分别为平衡状态下电极的实际和标准电极电位。

将式(19)代入式(21)可得

$$p = 1/\{1 + \exp[f(E - E_0)]\} \quad (22)$$

将式(15)和式(20)代入式(22),整理得

$$\ln R = \ln(S/q\mu l) + \ln\{1 + \exp[f(E - E_0)]\} \quad (23)$$

对 $\ln\{1 + \exp[f(E - E_0)]\}$ 进行泰勒级数展开,并忽略高次方项可得

$$\ln R = \ln(2S/q\mu l) + \frac{1}{2}f(E - E_0) \quad (24)$$

从式(24)得知 $\ln R-E$ 呈线性变化关系。

从以上分析可以得到,对 p 型半导体而言, $\ln R_e$ 随 E 的变化规律必然呈现为 3 个不同的部分,即(1) Li_xCoO_2 电导行为表现为半导体时, $\ln R_e-E$ 近似呈现线性关系;(2)空穴发生离域化时, $\ln R_e$ 随 E 的改变将发生突变;(3) Li_xCoO_2 电导行为表现为金属时, $\ln R_e-E$ 也近似呈现线性关系^[72]。

与 LiCoO_2 为 p 型半导体材料不同,尖晶石 LiMn_2O_4 为 n 型半导体材料,其电子的传导主要依靠电子在低价 (Mn^{3+}) 和高价 (Mn^{4+}) 离子之间的跃迁实现^[73-75]。因而其电子电导率主要由两个方面的因素决定:(1)载流子 (Mn^{3+} 中的电子) 的量;(2)载流子的跃迁长度 (Mn-Mn 原子间的距离)。在锂离子脱出过程中一方面会引起 Mn^{3+} 氧化为 Mn^{4+} 导致载流子数量减小,从而致使尖晶石 LiMn_2O_4 电子电导率降低;另一方面,锂离子的脱嵌会引起尖晶石结构中 Mn-Mn 原子间距离的收缩,从而导致尖晶石 LiMn_2O_4 电子电导率增高。已有的研究表明,锂离子在脱出过程中,尖晶石 LiMn_2O_4 电子电导率随电极电位的升高而增大(即 R_e 随电极电位的升高而减小),显示载流子跃迁距离的减小是导致锂离子脱出过程中电子电导率变化的主要原因,它对电子电导率的影响要比载流子量的减小对电子电导率的影响大很多。此外,由于在锂离子脱出过程中,载流子的量不可避免减小,因而尖晶石 LiMn_2O_4 的电子电导率强烈依赖于载流子的跃迁长度。但在长期充放电循环过程中或高温下, Mn-Mn 原子间距的增大是不可避免的,也就不可避免地降低了尖晶石 LiMn_2O_4 电子电导率。这可能是导致 LiMn_2O_4 正极在长期充放电循环过程中或高温下容量衰减的重要

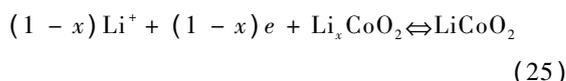
原因,同时也可能是尖晶石 LiMn_2O_4 和 LiCoO_2 电化学性能存在较大差别的重要原因,但这一问题在以往的研究工作中较少受到人们的重视。

3.3 中频谱解析

实用化嵌合物电极 EIS 谱的中频区域是与电荷传递过程相关的一个半圆,可用一个 R_{ct}/C_{dl} 并联电路表示, R_{ct} 和 C_{dl} 是表征电荷传递过程相关的基本参数。已有的文献对 C_{dl} 的讨论非常少,而对 R_{ct} 的讨论则相对较多,本文以 LiCoO_2 为例论述锂离子在嵌合物电极脱出和嵌入过程中 R_{ct} 随电极极化电位和温度的变化。

3.3.1 R_{ct} 与电极极化电位的关系

锂离子在 LiCoO_2 中的嵌入和脱出过程可表示为



假定正向反应(锂离子嵌入反应)的速率正比于 $c_T(1-x)$ 和电极表面溶液中的锂离子浓度 $[\text{M}^+]$, 这里 $c_T(1-x)$ 表示 Li_xCoO_2 内待嵌入的自由位置, x 为嵌锂度 (intercalation level), c_T 为在 LiCoO_2 中锂离子的最大嵌入浓度 (单位 mol/cm^3)。反向反应(锂离子脱出反应)的速率正比于 c_Tx , c_Tx 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^[76,77]

$$r_f = k_f c_T (1-x) [\text{M}^+] \quad (26)$$

$$r_b = k_b c_T x \quad (27)$$

从而

$$i = r_f - r_b = nF c_T [k_f (1-x) [\text{M}^+] - k_b x] \quad (28)$$

式中 n 为反应中转移的电子数。

锂离子嵌入引起的 LiCoO_2 的摩尔嵌入自由能 ΔG_{int} 的变化可表示为

$$\Delta G_{int} = a + gx \quad (29)$$

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

按照活化络合物理论,并考虑上述锂离子嵌入引起的 LiCoO_2 的摩尔嵌入自由能 ΔG_{int} 的变化,则 k_f 和 k_b 与电位的关系是^[76]

$$k_f = k_f^0 \exp\left[\frac{-\alpha(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right] \quad (30)$$

$$k_b = k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right] \quad (31)$$

式中 α 为电化学反应对称因子; k_f 和 k_b 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

$$k_f = A_f \exp\left(\frac{-\Delta G_{0c}}{RT}\right) \quad (32)$$

$$k_b = A_b \exp\left(\frac{-\Delta G_{0a}}{RT}\right) \quad (33)$$

由式(28)、式(30)和式(31)可得

$$i = nF c_T k_f^0 (1-x) [M^+] \exp\left[\frac{-\alpha(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right] - nF c_T k_b^0 x \exp\left[\frac{(1-\alpha)(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right] \quad (34)$$

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

$$i_0 = nF c_T k_f^0 (1-x) [M^+] \exp\left[\frac{-\alpha(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right] = nF c_T k_b^0 x \exp\left[\frac{(1-\alpha)(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right] \quad (35)$$

从而

$$i_0 = nF c_T k_0 [M^+]^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha \quad (36)$$

式中 k_0 为标准反应速率常数, 它与系统标准电极电位 E_0 的关系如下

$$k_0 = k_f^0 \exp\left[\frac{-\alpha(nFE_0 + \Delta G_{int})}{RT}\right] = k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)(nFE_0 + \Delta G_{int})}{RT}\right] \quad (37)$$

电荷传递电阻被定义为

$$R_{ct} = RT/nFi_0 \quad (38)$$

从式(34)、式(36)和式(38)可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_T k_0 [M^+]^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha} \quad (39)$$

如果假定锂离子在嵌合物电极中的嵌入和脱出过程是可逆的, 则 $\alpha = 0.5$, 式(39)可转换为

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_T k_0 [M^+]^{0.5} (1-x)^{0.5} x^{0.5}} \quad (40)$$

式(40)预示, 当 $x = 0.5$ 时, R_{ct} 存在极小值; 当 $x < 0.5$ 时, R_{ct} 随 x 减小而增大; 当 $x > 0.5$ 时, R_{ct} 随 x 增大而增大, 即 R_{ct} 随电极极化电位的增大会呈现先减小而后增大的趋势。

锂离子在嵌合物电极中的脱出末期或嵌入初期(对应于高电极极化电位), 此时嵌合物电极活性材料中锂离子的含量非常少, 也就是说, 嵌锂度 $x \rightarrow 0$, 此时式(21)可简化为

$$x = \exp[f(E - E_0)] \quad (41)$$

将式(41)代入式(39)可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_T k_0 [M^+]^{(1-\alpha)} \exp[-\alpha f(E - E_0)]} \quad (42)$$

对式(42)进一步变换, 可得

$$\ln R_{ct} = \ln \frac{RT}{n^2 F^2 c_T k_0 [M^+]^{(1-\alpha)}} - \alpha f(E - E_0) \quad (43)$$

由式(43)可知, 当 $x \rightarrow 0$ 时, $\ln R_{ct} - E$ 呈线性变化关系, 且从直线的斜率中可求得电化学反应对称因子 α 。根据式(43)我们测得常温下锂离子在 LiCoO_2 中的电化学嵌入反应的对称因子 $\alpha = 0.5$ [78]。

3.3.2 R_{ct} 与温度之间的关系

从式(32)、式(37)和式(39)可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_T A_f [M^+]^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha} \exp\left[\frac{\Delta G_{0c} + \alpha(nFE_0 + \Delta G_{int})}{RT}\right] \quad (44)$$

定义嵌入反应活化能 ΔG 为

$$\Delta G = \Delta G_{0c} + \alpha(nFE_0 + \Delta G_{int}) = \Delta G_{0c} + \alpha(nFE_0 + a + gx) \quad (45)$$

将式(45)代入式(44)可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_T A_f [M^+]^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (46)$$

对式(46)进一步变换可得

$$\ln R_{ct} = \ln \frac{R}{n^2 F^2 c_T A_f [M^+]^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha} + \frac{\Delta G}{RT} - \ln \frac{1}{T} \quad (47)$$

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, 则式(47)可变换为

$$\ln R_{ct} = \ln \frac{R}{n^2 F^2 c_T A_f [M^+]^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha} + \frac{(\Delta G - R)}{RT} + 1 \quad (48)$$

从式(48)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, $\ln R_{ct} - T^{-1}$ 同样也呈线性变化关系, 从直线的斜率可求得嵌入反应活化能 ΔG 。根据式(48)我们测定了 LiCoO_2 正极在 $1\text{M LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 和 $1\text{M LiPF}_6\text{-PC:DMC} + 5\% \text{VC}$ 电解液中, 嵌入反应活化能 ΔG 的平均值

分别为 68.97 kJ/mol 和 73.73 kJ/mol^[67]。

3.4 低频谱解析

实用化嵌合物电极 EIS 谱的低频区域为与扩散过程相关的一条斜线,此过程可用一个描述扩散的 Warburg 阻抗 Z_w 表示。通常溶液中离子的浓度 ($\sim 1 \text{ mol/L}$) 和扩散系数 ($D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) 均比嵌入化合物中的这些参数 (浓度 $\sim 10^{-2} \text{ mol/L}$, $D \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) 大得多,因此在讨论嵌入反应的动力学时一般忽略液相中传质过程的影响,而认为 Z_w 表征了锂离子在活性材料颗粒内部的固体扩散过程,相应的锂离子在嵌合物电极活性材料颗粒内部的扩散系数是表征扩散过程的主要动力学参数,扩散系数的大小可以反映电极进行高倍率放电的能力。Ho 和 Huggins 等^[79]首先将电化学阻抗方法应用于研究嵌入电极反应,他们对锂离子嵌入薄膜电极的反应进行了理论处理,推导出了扩散阻抗 Z_w 的表达式,进而可从 EIS 谱的低频区域求解出锂离子在薄膜嵌合物电极中的扩散系数。关于这一方面的内容,吴浩青等^[80]已经做了非常完美的综述,因此对扩散阻抗 Z_w 表达式的推导过程本文不再赘述,本文只简单介绍一下锂离子在薄膜嵌合物电极中扩散系数的求解方法。对半无限扩散 Z_w 可表示为

$$Z_w = \frac{B}{\sqrt{\omega}} - j \frac{B}{\sqrt{\omega}} \quad (49)$$

式中 ω 为频率; $j = \sqrt{-1}$; B 为与扩散系数有关的常数。

扩散系数 D 可通过下面两种方法得到:

(1) 当 $\omega \gg \frac{2D}{L^2}$ 时,扩散系数 D 可以通过 Z' -

$\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ 或 $Z'' - \frac{1}{\sqrt{\omega}}$ 的斜率 B 求得

$$B = - \frac{V_m}{\sqrt{2FAD}} \frac{dE}{dx} \quad (50)$$

式中 V_m 为样品的摩尔体积; F 为法拉第常数; A 为电极面积; $\frac{dE}{dx}$ 为库仑滴定曲线的斜率。

(2) 当 $\omega \ll \frac{2D}{L^2}$ 时,扩散系数 D 可以从极限电

阻 R_L 和极限电容 C_L 求得

$$R_L = - \frac{V_m L}{3FAD} \frac{dE}{dx} \quad (51)$$

$$\frac{1}{\omega C_L} = - \frac{V_m}{FA\omega L} \frac{dE}{dx} \quad (52)$$

$$D = \frac{L^2}{3R_L C_L} \quad (53)$$

根据式(50)和式(53)即可求得扩散系数 D 。

3.5 极低频谱解析

实用化嵌合物电极 EIS 谱极低频区域 ($< 0.01 \text{ Hz}$) 为与活性材料晶体结构的改变或新相的生成相关的一个半圆以及锂离子在活性材料中的累积和消耗相关的一条垂线组成,此过程可用一个 R_b/C_b 并联电路与 C_{int} 组成的串联电路表示,其中 R_b 和 C_b 为表征活性材料颗粒本体结构改变的电阻和电容。如前文所述,由于受实验条件的限制,EIS 测试范围一般为 $10^5 - 10^{-2} \text{ Hz}$ 。此外,通常实用化嵌合物电极如 LiCoO_2 、尖晶石 LiMn_2O_4 、石墨等在锂离子嵌入和脱出过程中体积变化较小,体相内部物理化学性质变化不大,且一般不存在剧烈的相变过程,新生成相和原始相之间的物理化学性质差别往往也不大。因而在其 EIS 谱中很难观察到极低频区域 ($< 0.01 \text{ Hz}$) 与活性材料颗粒晶体结构的改变或新相的生成相关的半圆,因此文献基本没有运用 EIS 研究锂离子在实用化嵌合物电极中活性材料颗粒晶体结构的改变或新相生成的相关报道。对于金属合金负极如 Cu_6Sn_5 合金,我们研究发现^[81,82],由于锂离子嵌入过程中电极活性材料体积变化大,且新生成相如 Li_2CuSn 和 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 相和原合金相 (Cu_6Sn_5) 之间物理化学性质差别巨大,可在 0.05 Hz 附近观察到与活性材料颗粒晶体结构的改变或新相生成相关的一段圆弧(图 7)。

C_{int} 为表征锂离子在活性材料累积或消耗的嵌入电容,对于厚度为 L 的薄膜电极并考虑锂离子嵌入过程的准平衡特性, C_{int} 可表示为^[83]

$$C_{int} = \frac{Le^2 N}{k_B T} \left[g + \frac{1}{x(1-x)} \right]^{-1} \quad (54)$$

式中 e 为电子电荷; N 为单位面积薄膜电极内锂离子的最大嵌入量; k_B 是 Boltzman 常数; T 是热力学温度; g 为弗鲁姆金参数, $g > 0$ 和 $g < 0$ 分别对应嵌入薄膜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。从式(54)可以看出,当嵌锂度 $x = 0.5$ 时, C_{int} 存在极大值。

当嵌锂度 x 很小,即当 $x \rightarrow 0$ 时,忽略嵌入薄膜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,即假定 $g = 0$,式(54)可变为^[84]

$$C_{int} = \frac{Le^2 N}{k_B T} x \quad (55)$$

从式(55)可以看出,当嵌锂度 x 很小时, C_{int} 与嵌锂度 x 呈线性变化。将式(27)代入式(55),整理可得

$$\ln C_{int} = \ln \frac{Le^2 N}{k_B T} + f(E - E_0) \quad (56)$$

式(56)表明,当嵌锂度很小时, $\ln C_{\text{int}} - E$ 呈线性变化关系。

C_{int} 的值通常用等效电路对 EIS 谱的 Nyquist 图拟合获得,也可从 Bode 图上直接获取,当 $\omega \rightarrow 0$ 时, C_{int} 可表示为^[85,86]

$$C_{\text{int}} = -\frac{1}{\omega Z''} \quad (57)$$

从式(57)可以得出, C_{int} 可从极低频下的阻抗虚部直接求解。Aurbach 等^[87]通常用频率为 5 mHz 的阻抗虚部直接求 C_{int} 。吕东生等^[88,89]认为,用等效

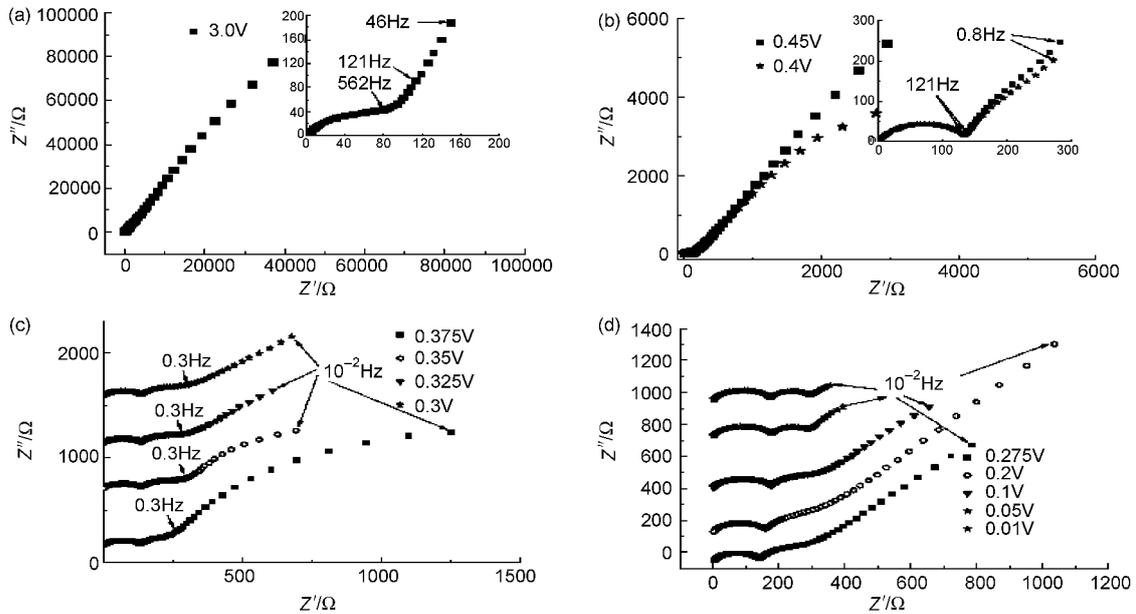


图 7 粗糙铜箔上 Cu_6Sn_5 合金电极首次嵌锂过程中的 Nyquist 图^[82]

Fig. 7 Nyquist plots of the Cu_6Sn_5 alloy electrode on the rough Cu foil during the first lithiation^[82]

电路对 EIS 谱的 Nyquist 图拟合获得 C_{int} 的值要优于从极低频下的阻抗虚部直接求解。

4 结论

目前 EIS 已经成为锂离子电池研究领域的一个重要的分析手段,广泛地用于研究锂离子在嵌合物电极活性材料中的嵌入和脱出过程,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起着重要作用。虽然在锂离子电池研究中,电化学阻抗谱方法有着其他测试方法无可比拟的优点,但阻抗谱的应用过程中仍然存在很多技术问题,主要包括:(1) 电解池体系、嵌合物电极的组成、活性材料的量、活性材料颗粒的大小以及电极的厚度和制备工艺等因素均会对阻抗谱特征产生重要的影响,系统地阐明上述因素对阻抗谱特征的影响是基于不同实验方案实验结果具有可比性的基础,对于这方面的内容还有大量的工作需要完成,以待出台完善的标准体系;(2) 锂离子在嵌合物电极活性材料中嵌入和脱出过程的 EIS 谱中各时间常数的归属仍然存在一定的争议,这对阻抗谱的解释和 EIS 的进一步应用造成了一定的障

碍,对于这一问题尚需继续深入研究;(3) 相比于对锂离子在嵌合物电极活性材料固体内部扩散行为的研究,人们在运用 EIS 对锂离子在嵌合物电极/电解液界面上的相转移过程研究的相对较少,这方面的工作亟待加强;(4) 虽然阻抗谱测试仪器的设计日益先进,阻抗谱的频率范围也在不断扩大,但是对于高频谱和低频谱仍然存在一些硬件方面的技术难题,发展新的测试技术有效地缩短测量时间,以便获得更多高频和低频区域的信息,对扩大阻抗谱的应用范围至关重要。此外,作为一种原位的研究方法,发展 EIS 与其他原位研究方法如 in-situ FTIR、in-situ XRD 的联用技术,以增强对阻抗谱特征的解释,也将会成为一个重要的研究方向。

参考文献

- [1] Wu M S, Chiang P C J, Lin J C. J. Electrochem. Soc., 2005, 152: A1041—A1046
- [2] Safari M, Morcrette M, Teyssot A, et al. J. Electrochem. Soc., 2009, 156: A145—A153
- [3] Markovsky B, Rodkin A, Cohen Y S, et al. J. Power Sources, 2003, 119/121: 504—510
- [4] Zhang D, Haran B S, Durairajan A, et al. J. Power Sources,

- 2000, 91: 122—129
- [5] Asakura K, Shimomura M, Shodai T. *J. Power Sources*, 2003, 119/121: 902—905
- [6] 史美伦 (Shi M L). 交流阻抗谱原理与应用 (AC Impedance Spectroscopy Principles and Applications). 北京: 国防工业出版社 (Beijing: National Defense Industry Press), 2001
- [7] 曹楚南 (Cao C N), 张鉴清 (Zhang J Q). 电化学阻抗谱导论 (An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy). 北京: 科学出版社 (Beijing: Science Press), 2002
- [8] Barsoukov E, Macdonald J R. *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*. Second Edition. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2005
- [9] Macdonald J R. *Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 1987
- [10] Bruce P G, Saidi M Y. *J. Electrochem. Chem.*, 1992, 322: 93—105
- [11] Bruce P G, Saidi M Y. *Solid State Ionics*, 1992, 51: 187—190
- [12] Kobayashi S, Uchimoto Y. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 13322—13326
- [13] Nakayama M, Ikuta H, Uchimoto Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 10603—10607
- [14] 倪江锋 (Ni J F), 周恒辉 (Zhou H H), 陈继涛 (Chen J T) 等. 化学进展 (Progress in Chemistry), 2004, 16(3): 335—342
- [15] Thomas M G S R, Bruce P G, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132: 1521—1528
- [16] Zaban A, Zinigrad E, Aurbach D. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 3089—3101
- [17] Ely Y E, Aurbach D. *Langmuir*, 1992, 8: 1845—1850
- [18] Aurbach D, Ein-Eli Y, Markovsky B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 2882—2890
- [19] Aurbach D, Zaban A, Schechter A, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 2873—2882
- [20] Aurbach D, Levi M D, Levi E, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145: 3024—3034
- [21] Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147: 1322—1331
- [22] Levi M D, Aurbach D. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 4630—4640
- [23] Levi M D, Gamolsky K, Aurbach D, et al. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1781—1789
- [24] Barsoukov E, Kim D H, Lee H S, et al. *Solid State Ionics*, 2003, 161: 19—29
- [25] Barsoukov E, Kim J H, Kim J H, et al. *Solid State Ionics*, 1999, 116: 249—261
- [26] Whittingham M S. *Chem. Rev.*, 2004, 104: 4271—4301
- [27] 庄全超 (Zhuang Q C), 魏涛 (Wei T), 魏国祯 (Wei G Z) 等. 化学学报 (Acta Chimica Sinica), 2009, 67(19): 2184—2192
- [28] Nobili F, Dsoke S, Corce F, et al. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 2307—2313
- [29] Nobili F, Dsoke S, Minicucci M, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 11310—11313
- [30] Mossa P L, Aub G, Plichtab E J, et al. *J. Power Sources*, 2009, 189: 66—71
- [31] Itagaki M, Yotsuda S, Kobari N, et al. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 1629—1635
- [32] Zhang S, Shi P F. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1475—1482
- [33] Zhang S S, Xu K, Jow T R. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 1636—1640
- [34] Dokko K, Fujita Y, Mohamedi M, et al. *Electrochimica Acta*, 2001, 47: 933—938
- [35] Umeda M, Dokko K, Fujita Y, et al. *Electrochimica Acta*, 2001, 47: 885—890
- [36] Sawai K, Ohzuku T. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150: A674—A678
- [37] Song J Y, Lee H H, Wang Y Y, et al. *J. Power Sources*, 2002, 111: 255—267
- [38] Ogumi Z, Abe T, Fukutsuka T, et al. *J. Power Sources*, 2004, 127: 72—75
- [39] Abe T, Fukuda H, Iriyama Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151: A1120—A1123
- [40] Doi T, Iriyama Y, Abe T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152: A1521—A1525
- [41] Doi T, Miyatake K, Iriyama Y, et al. *Carbon*, 2004, 42: 3183—3187
- [42] Abraham D P, Kawauchi S, Dees D W. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 2121—2129
- [43] Liu J, Manthiram A. *Chem. Mater.*, 2009, 21: 1695—1707
- [44] Hjelm A K, Lindbergh G. *Electrochimica Acta*, 2002, 47: 1747—1759
- [45] Yamada I, Iriyama Y, Abe T, et al. *J. Power Sources*, 2007, 172: 933—937
- [46] Yamada I, Abe T, Iriyama Y, et al. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5: 502—505
- [47] Mohamedi M, Takahashi D, Itoh T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149: A19—A25
- [48] Dokko K, Mohamedi M, Fujita Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148: A422—A426
- [49] Dokko K, Mohamedi M, Umeda M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150: A425—A429
- [50] Song J Y, Lee H H, Wang Y Y, et al. *J. Power Sources*, 2002, 111: 255—267
- [51] Levi M D, Aurbach D. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 2763—2773
- [52] Martinent A, Le Gorrec B, Montella C, et al. *J. Power Sources*, 2001, 97/98: 83—86
- [53] Chang Y C, Sohn H J. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147: 50—58
- [54] Holzapfel M, Martinent A, Alloin F, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 546: 41—50
- [55] Zhang S S, Ding M S, Xu K, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, 4: A206—A208
- [56] Takasu R, Sekine K, Takamura T. *J. Power Sources*, 1999, 81/82: 224—228

- [57] 庄全超 (Zhuang Q C), 田雷雷 (Tian L L), 魏国祯 (Wei G Z) 等. 科学通报 (Chinese Science Bulletin), 2009, 54: 1233—1237
- [58] 庄全超 (Zhuang Q C), 陈作锋 (Chen Z F), 董全峰等 (Dong Q F). 高等学校化学学报 (Chemical Journal of Chinese Universities), 2005, 26(11): 2073—2076
- [59] 庄全超 (Zhuang Q C), 魏国祯 (Wei G Z), 董全峰 (Dong Q F) 等. 物理化学学报 (Acta Phys. Chim. Sin.), 2009, 25(3): 406—410
- [60] Orsini F, Dollé M, Tarascon J M. Solid State Ionics, 2000, 135: 213—221
- [61] Thevenin J G, Muller R H. J. Electrochem. Soc., 1987, 134: 273—280
- [62] Peled E, Golodnitsky D, Ardel G, et al. Electrochimica Acta, 1995, 40: 2197—2204
- [63] Peled E. J. Electrochem. Soc., 1979, 126: 2047—2051
- [64] Aurbach D. Advances in Lithium-Ion Batteries (Eds. van Schalkwijk W A, Scrosati B). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002
- [65] Zhuang Q C, Fan X Y, Xu J M, et al. Chemical Research in Chinese Universities, 2008, 24(4): 511—515
- [66] Vijn A K. The Anodic Behavior of Metals and Semiconductors Series: Oxides and Oxide Films (Eds. Diggle J W, Vijn J W). New York: Marcel Dekker, 1976
- [67] 庄全超 (Zhuang Q C), 魏国祯 (Wei G Z), 许金梅 (Xu J M) 等. 化学学报 (Acta Chimica Sinica), 2008, 66(7): 722—728
- [68] Julien C M. Materials Science and Engineering R, 2003, 40: 47—102
- [69] Marianetti C A. Doctoral Dissertation of Massachusetts Institute of Technology, 2004. 51—83
- [70] Van der Ven A. First principles investigation of the thermodynamic and kinetic properties of lithium transition metal oxides. Ph. D. Thesis, M. I. T., 2000
- [71] Levi M D, Aurbach D. Electrochimica Acta, 1999, 45: 167—185
- [72] Zhuang Q C, Xu J M, Fan X Y, et al. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(9): 1187—1195
- [73] Nishizawa M, Ise T, Koshika H, et al. Chem. Mater., 2000, 12: 1367—1371
- [74] Pistoia G, Zane D, Zhang Y. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 2551—2557
- [75] Marzec J, Świerczek K, Przewoźnik J, et al. Solid State Ionics, 2002, 146: 225—237
- [76] Li Y, Wu H. Electrochim. Acta, 1989, 34: 157—159
- [77] Barral G, Diard J P, Montella C. Electrochim. Acta, 1984, 29: 239—246
- [78] Zhuang Q C, Xu J M, Fan X Y, et al. Science in China Series B—Chemistry, 2007, 50: 776—783
- [79] Ho C, Raistrick I D, Huggins R A. J. Electrochem. Soc., 1980, 127: 343—350
- [80] 吴浩青 (Wu H Q), 李永舫 (Li Y F). 电化学动力学 (Electrochemical Kinetics). 北京: 高等教育出版社 (Beijing: Higher Education Press), 1998
- [81] 樊小勇 (Fan X Y), 庄全超 (Zhuang Q C), 魏国祯 (Wei G Z) 等. 物理化学学报 (Acta Phys. -Chim. Sin.), 2009, 25(4): 611—616
- [82] Fan X Y, Zhuang Q C, Wei G Z, et al. J. Appl. Electrochem., 2009, 39: 1323—1330
- [83] Bisquert J, Vikhrenko V S. Electrochimica Acta, 2002, 47: 3977—3988
- [84] Bisquert J. Electrochimica Acta, 2002, 47: 2435—2449
- [85] Levi M D, Salitra G, Markovsky B, et al. J. Electrochem. Soc., 1999, 146: 1279—1289
- [86] Aurbach D, Levi M D, Gamulski K, et al. J. Power Sources, 1999, 81/82: 472—479
- [87] Gnanaraj J S, Levi M D, Gofer Y, Aurbach D, Schmidt M. J. Electrochem. Soc., 2003, 150: A445—A454
- [88] 吕东生 (Lv D S), 李伟善 (Li W S). 化学学报 (Acta Chimica Sinica), 2003, 61: 225—229
- [89] Lv D S, Li W S, Zuo X X, et al. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 12067—12074