

[Article]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

尖晶石锂锰氧化物电极首次脱锂过程的 EIS 研究

庄全超^{1,3} 樊小勇¹ 许金梅¹ 陈作锋¹ 董全峰^{1,2}
姜艳霞¹ 黄 令¹ 孙世刚^{1*}

(¹厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 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 研究了尖晶石锂锰氧化物电极首次脱锂过程中的电化学阻抗特征. 通过选取适当的等效电路拟合实验所得的电化学阻抗谱数据, 获得了首次脱锂过程中固体电解质相界面膜(SEI膜)的电阻、电容以及电荷传递电阻、双电层电容等随电极极化电位的变化规律.

关键词: 锂离子电池, 尖晶石锂锰氧化物电极, 电化学阻抗谱, SEI膜

中图分类号: O646

Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the First Delithiation of Spinel Lithium Manganese Oxide

ZHUANG, Quan-Chao^{1,3} FAN, Xiao-Yong¹ XU, Jin-Mei¹ CHEN, Zuo-Feng¹
DONG, Quan-Feng^{1,2} JIANG, Yan-Xia¹ HUANG, Ling¹ SUN, Shi-Gang^{1*}

(¹Department of Chemistry, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China; ²Xiamen University-Powerlong Battery Research Institute, Xiamen 361005, P. R. China; ³Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi an 710024, P. R. China)

Abstract The first delithiation of the spinel LiMn_2O_4 electrode was studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Appropriate equivalent circuits were proposed to fit the experimental EIS data. Based on the fitting results, the variation of the capacitance and the resistance of SEI (solid electrolyte interphase) film, the resistance of charge transfer, and the capacitance of double layer along with the increase of polarization potential were quantitatively analyzed. The results demonstrated that the resistance and the thickness of the SEI film formed on the spinel LiMn_2O_4 electrode were both increased with the increase of polarization potential in the first delithiation of the spinel LiMn_2O_4 electrode; The charge transfer resistance decreases below 4.15 V and increases above 4.15 V, corresponding to the two-step reversible (de)intercalation of lithium between LiMn_2O_4 and $-\text{MnO}_2$; The double layer capacitance was influenced by both the state of the spinel LiMn_2O_4 electrode (different polarization potential) and the two-step reversible (de)intercalation of lithium.

Keywords: Li-ion batteries, Spinel lithium manganese oxide electrode, Electrochemical impedance spectroscopy, SEI film

固体电解质相界面(solid electrolyte interphase, SEI)膜, 通常被认为只在负极上生成, 如锂电或石墨电极上, 正极上的界面反应较少被研究. 最近几

年越来越多的研究指出^[1-2], 在正极表面同样会形成 SEI 膜. 正极表面形成的 SEI 膜影响电池的充放电过程, 它能够阻止电解液组分在正极表面进一步

Received: July 11, 2005; Revised: September 11, 2005. *Correspondent, E-mail: sgsun@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2180181.

国家重点基础研究发展规划项目(2002CB211804)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

生分解,但也增加了正极/电解液的界面阻抗,降低电池的循环效率.可以说,锂离子在所有 Li_xMO_y ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等)正极中的嵌脱过程中,与在碳材料负极中的嵌脱过程一样,锂离子通过 SEI 膜的迁移都是其中必不可少的步骤^[3].因此锂离子电池的正极材料如 LiNiO_2 , LiMn_2O_4 等的电化学性质,在一定程度上,与 Li-C 负极相似,强烈地依赖于它们的表面化学性质.

目前商品化锂离子电池主要以 LiCoO_2 作正极,因钴资源贫乏,寻找资源丰富的 LiCoO_2 替代品成为锂离子电池发展的必然趋势.随着锂动力电池的发展,这种需求变得更加迫切.尖晶石 LiMn_2O_4 是理想的替代品,但尖晶石 LiMn_2O_4 与电解液的相容性较差^[4].深入认识尖晶石 LiMn_2O_4 电极的表面化学性质是解决尖晶石 LiMn_2O_4 /电解液界面不稳定问题以至实用化的前提之一,也有助于对其它材料表面化学的深入认识.本文研究了尖晶石 LiMn_2O_4 电极在首次脱锂过程中的电化学阻抗特征,通过选取适当的等效电路拟合实验所得的电化学阻抗谱(EIS),获得了尖晶石 LiMn_2O_4 电极在首次脱锂过程中 SEI 膜形成过程的定量数据.

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,尖晶石锂锰氧化物电极按 80%(w)的 LiMn_2O_4 活性材料(自制)、10%的 PVDF-HFP 粘合剂(Kynar FLEX LBG, Elf-atochem, USA)、7%的石墨和 3%碳黑(上海杉杉科技有限公司)组成.电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 -EC(碳酸乙烯酯)/DEC(碳酸二乙酯)/DMC(碳酸二甲酯)(其体积比为 1 1 1, 张家港国泰华荣化工新材料公司生产).

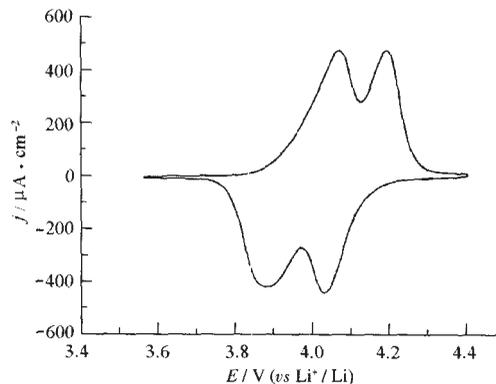
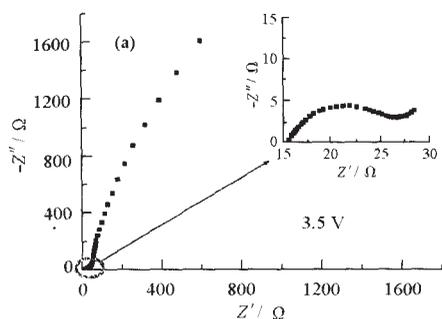


图 1 尖晶石锂锰氧化物电极的首次慢速电位扫描循环伏安曲线

Fig.1 Voltammogram of the first cycle recorded in slow scan cyclic voltammetry for the spinel LiMn_2O_4 electrode in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 -EC/DEC/DMC electrolyte scan rate: $20 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

电化学测试均在电化学工作站(CHI660B, 上海辰华仪器厂)上完成.循环伏安实验中,电位扫描速度为 $20 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.电化学阻抗实验中频率的测试范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,施加的交流信号振幅为 5 mV.在进行阻抗测试前,电极在极化电位平衡 1 h.实验中获得的电化学阻抗谱用 Zview 软件进行模拟.

2 结果与讨论

2.1 尖晶石锂锰氧化物电极的慢速扫描循环伏安特征

图 1 为尖晶石锂锰氧化物电极在 3.5~4.4 V 电位区间内进行慢速电位扫描时记录的第一周循环伏安曲线.从图 1 中可以在 4.07/3.88 V 和 4.20/4.09 V 观察到两对氧化还原峰,这与文献中报道的尖晶石 LiMn_2O_4 的特征氧化还原峰的电位基本上一致^[5-7],

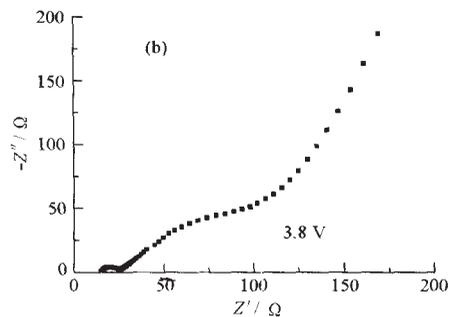


图 2 尖晶石锂锰氧化物电极在首次脱锂过程中的 EIS 谱

Fig.2 Electrochemical impedance spectra of the spinel LiMn_2O_4 electrode in the first delithiation for the frequency range of $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz

The inset illustrates the spectrum enlarged over a $10^5 \sim 50$ Hz frequency range.

表明锂离子在尖晶石 LiMn_2O_4 中的嵌脱过程分两步进行^[8,9]: (1) 放电嵌入时, 锂离子首先尽可能地占据尖晶石结构中不相邻四面体 8a 的位置, 直至一半的 8a 位置占满为止; (2) 继续放电嵌入时, 锂离子占据尖晶石结构中余下的与已占四面体相邻的 8a 位置. 充电时锂离子嵌脱过程正好相反. 在完全充电态下, MnO_2 中锂离子的量较少, 晶格中存在较多四面体 8a 空位, 锂离子嵌入时遇到的阻力较小. 待一半的四面体 8a 空位占满后, 锂离子要占据尖晶石结构中余下的四面体 8a 的位置, 必须克服锂离子间的斥力, 离子间的斥力导致锂离子的嵌入自由能增加. 所以, 锂离子的两步嵌脱环境是不同的.

2.2 尖晶石锂锰氧化物电极在首次脱锂过程中的 EIS 研究

2.2.1 尖晶石锂锰氧化物电极在首次脱锂过程中的 EIS 谱基本特征

尖晶石锂锰氧化物电极在首次脱锂过程中, 开路电位(3.5 V)的 Nyquist 图在整个测试频率范围内可分为两部分: 高频区域存在一小半圆, 中低频区域存在一段圆弧(如图 2(a)所示). 这与在进行电化学扫描循环之前, 尖晶石 LiMn_2O_4 材料表面总是被一层 Li_2CO_3 原始膜所覆盖是一致的^[3]. 随着极化电位升高, 中低频区域圆弧的曲率半径不断减小, 至 3.8 V 时, Nyquist 图演变为由三部分组成: 高频区有一个小半圆, 中频区有一个较大的半圆, 低频区还出现一段与扩散相关的斜线(如图 2(b)所示). Aurbach 等人^[3,6,10]指出, 高频区的半圆反映锂离子在 SEI 膜中的迁移; 中频区的半圆对应锂离子在 SEI 膜和活性物的界面发生电子交换; 低频区部分的斜线则指示锂离子在固体中的扩散.

在本研究工作中, 我们主要探讨尖晶石锂锰氧化物电极在首次脱锂过程中, 电化学阻抗谱高频区

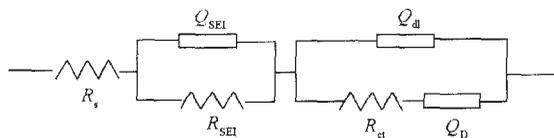


图 3 尖晶石锂锰氧化物电极在首次脱锂过程中, 电位高于 3.8 V 时 EIS 的等效电路

Fig.3 Equivalent circuit proposed for fitting impedance spectra of the spinel LiMn_2O_4 electrode during first delithiation (above 3.8 V vs Li^+/Li)

R denotes a resistance, Q denotes a constant phase element (CPE).

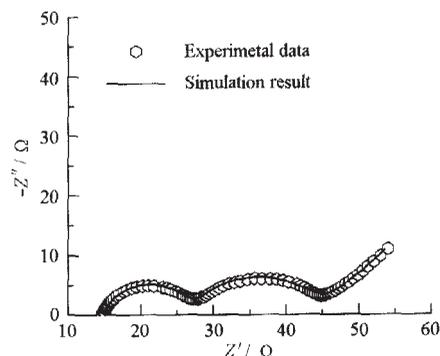


图 4 4.1 V 时 EIS 实验数据与使用图 3 所示等效电路模拟结果对比

Fig.4 A comparison of EIS experimental data at 4.1 V and simulation results using equivalent circuit of Fig.3

Equivalent circuit parameters are listed in Table 1.

域半圆和中频区域半圆随电极极化电位升高而发生的变化. 由于当极化电位在 3.8 V 以下时, 电化学阻抗谱中不出现完整的中频区域半圆和低频区域与扩散相关的斜线, 即不存在明显的脱锂过程, 因此我们只对 3.8 V 以上的电化学阻抗谱进行分析.

2.2.2 电化学阻抗谱的等效电路分析

根据文献报道^[1]和本文的实验结果, 我们提出当极化电位在 3.8 V 以上时 EIS 的等效电路如图 3 所示. 其中 R_s 代表欧姆电阻, R_{SEI} 为 SEI 膜电阻, R_{ct} 为电荷传递电阻, SEI 膜电容 C_{SEI} 、双电层电容 C_d 以及扩散阻抗分别用恒相角元件 (CPE) Q_{SEI} 、 Q_d 和 Q_D 表示. CPE 的导纳响应表达式如下:

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

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; 当 $n=1$ 时, CPE 相当于一个

表 1 4.1 V 时 EIS 拟合的等效电路参数值

Table 1 Equivalent circuit parameters obtained from simulation of EIS experimental data at 4.1 V

Parameter	Value	Uncertainty(%)
R_s	14.9	0.30
R_{SEI}	12.07	1.35
$Q_{\text{SEI}}-n$	0.865	1.09
$Q_{\text{SEI}}-Y_0$	3.00×10^{-5}	8.63
R_{ct}	17.17	2.56
Q_d-n	0.757	2.01
Q_d-Y_0	4.07×10^{-3}	4.62
Q_D-n	0.535	3.81
Q_D-Y_0	0.281	6.70

$$\chi^2 = 7.18 \times 10^{-4}$$

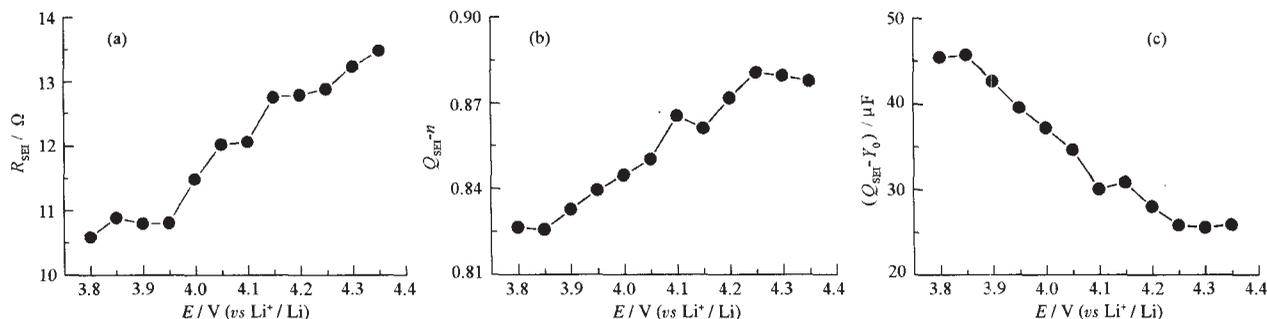


图5 尖晶石锂锰氧化物电极在首次脱锂过程中, R_{SEI} 、 Q_{SEI-n} 和 Q_{SEI-Y_0} 随电极极化电位升高的变化

Fig.5 Variations of parameters obtained from fitting the experimental impedance spectra of the spinel $LiMn_2O_4$ electrode during first delithiation

Y_0 is considered to be a pseudo- (Y_0) because the parameter n is between 0.5 and 1.

电容. 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3所示的等效电路能满意地拟合不同电位下的EIS实验数据. 其典型结果如图4所示, 拟合获得的等效电路参数列于表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小于15%.

图5为尖晶石锂锰氧化物电极在首次脱锂过程中, 从EIS数据获得的 R_{SEI} 、 Q_{SEI-n} 和 Q_{SEI-Y_0} 随电极极化电位升高发生的变化情况. 可以看到, R_{SEI} 和 Q_{SEI-n} 总体上随电极极化电位升高而增大, 假电容 Q_{SEI-Y_0} 随电极极化电位升高而减小. 根据SEI模型原理, SEI膜的电阻 R_{SEI} 和电容 C_{SEI} 与SEI膜的电导率和介电常数的关系如方程式(2)和(3)所示.

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

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

其中 l 为SEI膜的厚度, S 为电极的表面积. 如果假定尖晶石锂锰氧化物电极在脱锂过程中, l 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. 根据以上分析, 可以看出, 在首次脱锂过程中, 尖晶石锂锰氧化物电极上SEI膜的厚度随电极极化电位的升高而变厚. 当极化电位高于4.3V时, Q_{SEI-n} 和 Q_{SEI-Y_0} 基本保持不变, 我们推测可能此时基本已无锂离子的脱出以及与SEI膜的形成机制发生改变有关.

图6为尖晶石锂锰氧化物电极在首次脱锂过程中, R_{dl} 、 Q_{dl-n} 和 Q_{dl-Y_0} 随电极极化电位升高的变化. R_{dl} 随极化电位升高先减小, 在4.15V时达到最小值, 而后随极化电位增高而增大, 这与循环伏安的研究结果一致, 它显示锂离子的两步嵌脱环境是完全不同的. Q_{dl-n} 同电位的关系是总体上呈开口向下的抛物线形, 而假电容 Q_{dl-Y_0} 同电位的关系则是总体上呈开口向上的抛物线形, 说明尖晶石 $LiMn_2O_4$ 贫锂(3.95V以后)和富锂(3.95V以前)脱出的锂离子可直接影响界面双电层电容. 此外, 4.15V时 Q_{dl-n} 和 Q_{dl-Y_0} 明显分别高于和低于4.10V时的相应值, 指示锂离子的两步嵌脱环境的不同也会直接影响界面双电层电容.

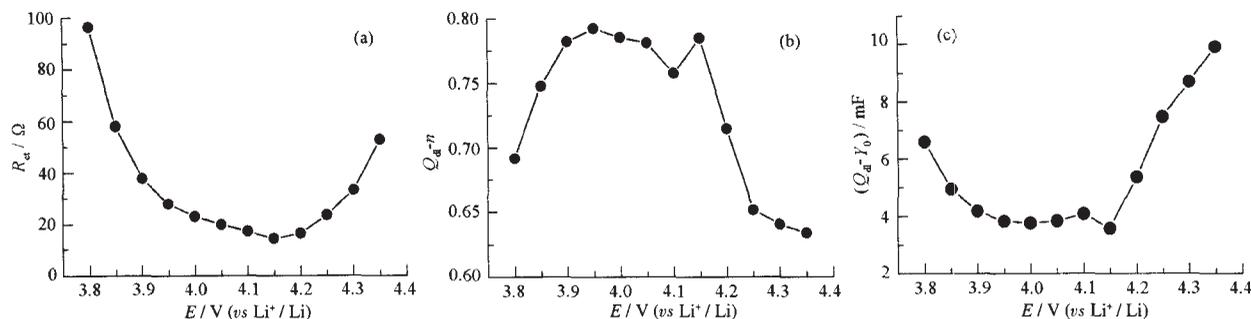


图6 尖晶石锂锰氧化物电极首次脱锂过程中, R_{dl} 、 Q_{dl-n} 和 Q_{dl-Y_0} 随电极极化电位升高的变化

Fig.6 Variations of parameters obtained from fitting the experimental impedance spectra of the spinel $LiMn_2O_4$ electrode in the first delithiation

3 结 论

本文的研究结果表明,首次脱锂过程中,尖晶石锂锰氧化物电极表面上 SEI 膜的电阻和厚度均随极化电位升高而增大;电荷传递电阻受锂离子的两步嵌脱环境的不同而呈现出不同的变化;尖晶石 LiMn_2O_4 的状态(贫锂或富锂)以及锂离子的两步嵌脱环境的不同均影响界面双电层电容.本研究结果对深入认识锂离子电池中尖晶石锂锰氧化物电极/电解液界面的性质具有重要的意义.

References

- 1 Xu, K. Chem. Rev., 2004, 104: 4303
- 2 W ürsig, A.; Buqa, H.; Holzapfel, M.; Krumeich, F.; Nova ka, P. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8: A34
- 3 Aurbach, D.; Gamolsky, K.; Markovsky, B.; Salitra, G.; Golfer, Y.; Heider, U.; Oesten, R.; Schmidt, M. J. Electrochem. Soc., 2000, 147: 1322
- 4 Wang, Z. X.; Xing, Z. J.; Li, X. H.; Guo, H. J.; Peng, W. J. Acta Phys.-Chim. Sin., 2004, 20(8): 790 [王志兴, 邢志军, 李新海, 郭华军, 彭文杰. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), 2004, 20(8): 790]
- 5 Liu, W.; Wowal, K.; Farrington, G. C. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 459.
- 6 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
- 7 L ü D. S.; Li, W. S. Acta Chim. Sin., 2003, 61: 225 [吕东生, 李伟善. 化学学报(Huaxue Xuebao), 2003, 61: 225]
- 8 Berg, H.; Rundlov, H.; Thomas, J. O. Solid State Ionics, 2001, 144: 65
- 9 Liu, W.; Farrington, G. C.; Chaput, F.; Dunn, B. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 879
- 10 Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E.; Teller, H.; Markovsky, B.; Salitra, G.; Heider, U.; Heider, L. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 3024