

锂离子电池电极界面特性研究方法*

秦银平¹ 庄全超^{1**} 史月丽¹ 江利¹ 孙智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 电极界面特性是影响锂离子电池充放电循环容量与稳定性的重要因素。本文总结了目前对电极界面特性进行研究的方法, 主要包括传统的电化学方法、显微方法、谱学方法、电化学石英微晶天平等, 重点论述了上述研究方法的原理、优缺点和在研究电极界面特性中的应用, 以及这些方法相结合所取得的一些研究进展, 并指出在今后的工作中, 无论是新材料的研究还是传统材料的研究, 这些方法都仍将发挥重要作用。

关键词 锂离子电池 固体电解质相界面膜(SEI) 研究方法

中图分类号: O657.1; TM911 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2011)02/3-0390-11

Methods on Investigating Properties of Electrode/Electrolyte Interfaces in Lithium-Ion Batteries

Qin Yinping¹ Zhuang Quanchao^{1**} Shi Yueli¹ Jiang Li¹ Sun Zhi¹ Sun Shigang²

(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 The rechargeable lithium-ion battery has been extensively used in mobile communication and portable instruments due to its many advantages, such as high volumetric and gravimetric energy density and low self-discharge rate. In addition, it is the most promising candidate as the power source for (hybrid) electric vehicles and stationary energy storage. The properties of electrode/electrolyte interfaces play an important role in the electrochemical performance of the electrode material and a battery, such as the capacities, irreversible charge "loss", rate capability and cyclability. In present paper, the methods to investigate the properties of electrode/electrolyte interfaces, for example, traditional electrochemical methods, microscopy methods, spectroscopic methods, electrochemical quartz crystal microgravimetry (EQCM) are summarized. The principles, advantages and disadvantages of these methods and their applications in investigating the properties of electrode/electrolyte interfaces, especially the progress in the combination of these methods to investigate the properties of electrode/electrolyte interfaces, are introduced in detail, and these methods will be considerable to study the new materials or the traditional materials for lithium-ion batteries in the future.

Key words lithium-ion batteries; solid electrolyte interphase (SEI); methods

收稿: 2010 年 10 月, 收修改稿: 2010 年 11 月

* 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (No. 2010LKHX03 2010QNB04 2010QNB05)、中国矿业大学科技攀登计划 (No. ON090237) 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

Contents

- 1 Introduction
- 2 Methods on investigating properties of electrode/
electrolyte interfaces
 - 2.1 Traditional electrochemical methods
 - 2.2 Microscopy methods
 - 2.3 Spectroscopic methods
 - 2.4 Electrochemical quartz crystal microgravimetry
(EQCM)
 - 2.5 Other methods
 - 2.6 In suit methods
- 3 Conclusion

1 引言

锂离子电池又被称为“摇椅式电池”,它的工作原理是在充放电的过程中,锂离子在正负极间进行可逆的脱出和嵌入^[1]。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。目前商品化的锂离子电池一般采用层状 LiCoO_2 、尖晶石 LiMn_2O_4 和橄榄石 LiFePO_4 等材料为正极,石墨类材料为负极^[2]。通常,在锂离子电池首次充放电过程中,电极材料与有机电解液在固/液界面上发生反应,形成一层覆盖于电极材料的表面钝化层(passivation film)。这种钝化层是一种界面层,具有固体电解质的特征,是电子的绝缘体却是锂离子的优良导体,锂离子可以经过该钝化层自由地嵌入和脱出,因此 Peled^[3]称这层钝化膜为“固体电解质相界面膜”(solid electrolyte interphase,简称 SEI 膜)。自从 Dahn 等^[4]1990 年指出 SEI 膜的形成对电极材料的性能会产生至关重要的影响以来,已经有越来越多的人研究 SEI 膜的形成机制与稳定性。一方面,SEI 膜的形成消耗了部分锂离子,使得首次充放电不可逆容量增加,降低了电极材料的充放电效率,增加了界面阻抗;另一方面,对碳负极而言,优良的 SEI 膜具有有机溶剂的不溶性,允许锂离子自由地进出碳负极而溶剂分子无法穿越,能够有效阻止有机电解液和碳负极的进一步反应以及溶剂分子共插对碳负极的破坏,提高了碳负极的循环效率和可逆容量等性能;对正极而言,它可以提高有机溶剂的氧化电位,阻止锂离子自发脱嵌,降低有机溶剂对其的破坏。因此,深入研究 SEI 膜的形成机理、组成结构、稳定性及其影响因素是非常重要的^[5]。

对 SEI 膜的研究手段有很多种,这些手段包括传统电化学方法、显微法、谱学方法、电化学石英晶体微天平(EQCM)及其他一些研究方法如 XRD、NMR、ESR 和 Mössbauer 谱等。传统电化学方法主要包括电化学阻抗(EIS)、循环伏安(CV)以及充放电测试等。显微法主要包括扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)。谱学方法主要有 X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FTIRS)。运用这些方法可以表征不同电极材料在充放电过程中形成的 SEI 膜的组成、结构、形貌及阻抗,以此来寻求可获得较稳定 SEI 膜的条件,进而优化电池的容量与循环性能。本文综述了目前电极界面特性的研究方法以及这些方法相结合所取得的研究进展。

2 电极界面特性的研究方法

要实现对电极界面特性的研究,必须发展和应用各种研究方法,这些方法主要有传统电化学方法、显微法和谱学方法(包括光谱、色谱和质谱等)等。对电极界面特性的研究不仅体现在“静态”时,更重要的是动态过程的影响,因此原位(in situ)研究在电极界面特性研究中占有重要的地位。

2.1 传统电化学研究方法

传统电化学方法主要包括循环伏安(CV)、电化学阻抗(EIS)等。在锂离子电池中,电化学方法是测定电池容量和循环性能的必要手段,也是研究 SEI 膜必不可少的工具,这些方法主要是从电极的一些电化学参数来推测 SEI 膜的特征和形成机制。

CV 是一种常用的电化学研究方法。该法控制电极电势以不同的速率,随时间以三角波形一次或多次反复扫描,电势范围是使电极上能交替发生不同的还原和氧化反应,并记录电流-电势曲线。根据曲线形状可以判断电极反应的可逆程度,中间体、相界吸附或新相形成的可能性,以及偶联化学反应的性质等。因此该方法常用来测量电极反应参数,判断其控制步骤和反应机理,并观察整个电势扫描范围内可发生哪些反应及其性质如何。在先前的工作中,我们运用 CV 研究了温度对石墨电极性能的影响^[6],发现石墨电极在 60℃ 的首次负向电位扫描没有出现与 EC 还原形成 SEI 膜有关的电流峰;随着循环扫描次数增加,石墨电极的可逆循环容量不断衰减,表明 60℃ 石墨电极在首次负向电位扫描过程中无法形成稳定的 SEI 膜。在 CV 中扫描速率对于

所获得的信号有非常大的影响,如果扫描速率过快,双电层电容的充电电流和溶液的欧姆电阻会明显增大,对电化学信息的获取有不利的影响;如果扫描速率太慢,则由于电流的降低,检测的灵敏度会降低。在锂离子电池体系中,由于锂离子在材料中的扩散非常缓慢,因此一般使用比较慢的扫描速率。Zeng 等^[7]在研究 Si/TiC 纳米复合薄膜的电化学行为时,采用 0.1 和 0.05 mV/s 的速率扫描都能得到相同的氧化还原峰,但是 0.05 mV/s 扫描所得 CV 曲线围绕的面积比 0.1 mV/s 的大,与充放电容量相一致,因此采用慢速率扫描更精确。

EIS 技术是通过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。通过对 EIS 谱 Nyquist 图的模拟,可以找到一种合适的等效电路,进一步从物理学的观点来深刻描述 SEI 膜的结构特征与电化学行为。我们课题组采用阻抗法测量碳负极首次阴极极化过程中 EIS 的变化^[8,9],发现 SEI 膜的形成和生长过程可分为 SEI 膜形成、SEI 膜陈化和锂离子嵌入导致的 SEI 膜破坏与修复等 3 个阶段。关于 EIS 谱中各时间常数的归属问题,锂离子嵌入脱出过程相关动力学参数,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本课题组已经做了详细的论述^[10]。

CV 和 EIS 相结合是研究电极表面 SEI 膜形成机制及其影响因素的重要方法^[11]。在研究电极表面 SEI 膜时,由首次扫描 CV 图与随后扫描 CV 图的差别,可以得出电解液中各组分包括杂质在电极上的氧化还原电位,结合 EIS 的研究结果,不仅给出 SEI 膜的形成与生长过程,还可以给出它的发生电位。我们研究尖晶石 LiMn_2O_4 首次嵌入脱出锂过程的 EIS 变化^[12-14],发现尖晶石 LiMn_2O_4 电极表面上 SEI 膜主要由电极和电解液接触过程中电极活性材料与电解液组分之间的自发反应形成,且 SEI 膜的电阻和厚度均随极化电位升高而增大。在经历充放电循环后,尖晶石 LiMn_2O_4 材料颗粒明显发生破裂,从而导致 SEI 膜阻抗在 3.975—3.95V 之间迅速增大。另外,我们还研究了尖晶石 LiMn_2O_4 在 -10—30℃ 的锂离子嵌入脱出过程的 EIS 变化^[15],发现在低温下会出现 3 个半圆,当温度升高时高频区域和中高频区域的半圆开始融合。我们把低温下出现的中高频区的半圆归属于活性材料的电子电导率问题。另外,我们还运用 EIS 研究了 LiCoO_2 正极在不

同电解液中 0—30℃ 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^[16],发现 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℃ 出现反映锂离子固态扩散的斜线。

用 CV 和 EIS 相结合还可以研究不同循环次数、不同贮存条件下电极的 SEI 膜稳定性,以及电解液中杂质和添加剂对 SEI 膜性能的影响。我们^[17]运用 EIS 和 CV 研究了在 1 mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 电解液中,不同甲醇杂质含量对石墨电极性能的影响及其机制。发现当甲醇杂质体积分数小于 0.1% 时,基本不影响石墨电极的充放电循环可逆性,但大于 0.5% 时,则影响十分显著。甲醇杂质对石墨电极性能的影响机制为甲醇在 2.0V 左右还原生成的甲氧基锂,沉积在石墨电极表面上形成一层初始 SEI 膜,这一初始 SEI 膜的存在,影响了 EC 的还原分解成膜过程。Fu 等^[18]运用 EIS 和 CV 研究了 EC/VEC(碳酸乙烯亚乙酯)添加剂对 NG7 电极和 $\text{LiTFSI/EMI-TFSI IL}$ 电解液界面相容性的影响。发现在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiTFSI/EMI-TFSI 中加入 5wt% EC/5wt% VEC,NG7 电极表面会形成一层稳定的 SEI 膜,使得 EMI 阳离子的还原和嵌入被抑制。Shim 等^[19]运用 EIS 和 CV 研究了 DPOF(磷酸二苯一辛酯)作为阻燃剂对锂离子电池的影响。当在 1.15M $\text{LiPF}_6\text{-EC:EMC}(3:7 \text{ V/V})$ 中加入 5wt% DPOF 后,由于电解液的稳定性被提高到 4.95V 和电池的总阻值降低,使得电池的性能被提高。

除 CV 和 EIS 外,充放电测试^[20-22]、恒电流法^[23-26]、恒电位法^[24-27-29]以及稳态极化法^[30-32]也是研究 SEI 结构与性能十分重要的方法。

2.2 显微方法

在锂离子电池中,显微法主要用于研究电极嵌脱锂前后和过程中电极表面形态的变化,这些方法主要包括扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM),其中最常用的研究方法为 SEM、STM 和 AFM。

电极表面形态的传统研究工具是 SEM,它是研究电极表面形态的最简单方法。但它也有以下缺点:(1)它的测试是非原位的,而且在测量之前,电极要经历清洗、抽真空、从电化学环境传递到显微镜环境(真空度为 10^{-5} — 10^{-6} torr)等过程。这些过程可能会导致电极与空气组分如 O_2 、 N_2 、 H_2O 等发生反应,改变电极表面形态,此外,对电极的清洗也有

可能改变电极的形态,尤其是在其高度枝晶的情况下;(2)电极表面 SEI 膜是电子绝缘的,电子束易引起对电极的充电,降低其分辨率,而且在很多情况下会被限制在微米范围内。Hang 等^[33,34]用 SEM 观察在不同碳材料(CNF、AB、graphite)上担载 Fe_2O_3 的形貌,研究表明 Fe_2O_3 在碳材料表面分散较好的,可以增加活性材料的表面积,从而提高 Fe_2O_3 颗粒的氧化还原反应活性。Hang 等^[35]还用 SEM 观察在 CNTs(碳纳米管)里填充 Fe_2O_3 作负极,经过 15 周充放电测试与未测试前电极表面形貌的对比,来研究其容量衰减的机制。发现当 $\text{Fe}:\text{C} = 1:8\text{wt}\%$ 和 $\text{Fe}:\text{C} = 1:17\text{wt}\%$ 时,未测试前 Fe_2O_3 几乎都分布在 CNTs 里且高度分散,经过 15 周充放电测试后大量的铁颗粒分布在 CNTs 的表面。Choi 等^[36]用 SEM 观察 Si 薄膜电极在 $1.3\text{M LiPF}_6\text{-EC}:\text{DEC}(3:7)$ 电解液中,经过 80 周充放电测试后和未测试前的表面形貌。结果显示经过 80 周充放电测试后 Si 薄膜电极在 LiPF_6 基电解液中呈现苔藓状多孔结构,主要是由 HF 与 Si—Si 活性位置的反应导致 Si 相的破裂,新表面层的破裂会增加与电解液的副反应。这种 SEI 膜不断形成的过程也是导致 Si 薄膜电极在 LiPF_6 基电解液中容量迅速衰减的原因^[37]。

相比于 SEM,STM 是一种原位研究方法,因而被广泛应用于电极表面形态的原位研究。STM 的基本原理是建立在量子理论中的隧道效应上的,即分析在外加偏压的作用下,原子线度的极细探针与电极表面之间产生的隧道电流。相对 AFM 它的主要优点是更容易实现原位研究,而且易于获得较好的分辨率(可达 $10\text{—}100\text{nm}$ 范围或更低)。然而 STM 应用于锂离子电池研究时,主要存在两个方面的问题:(1)锂离子电池正负极表面通常都被电绝缘的 SEI 膜所覆盖,因此获得针尖和电极之间的隧道电流较为困难;(2)将 STM 应用于锂离子电池研究时,尚存在如何避免环境氛围中杂质的污染和溶剂挥发等问题。Inaba 等^[38]采用原位 STM 研究尖晶石 LiMn_2O_4 在 $3.5\text{—}4.25\text{V}$ 的电位下,经过不同的循环次数表面形貌的变化。研究发现,随着循环次数的增加,表面会产生很多圆形的小颗粒,这些小颗粒是由电极材料表面发生的溶解/沉积反应所产生。这些小颗粒结晶度较低且成分不同于原始的 LiMn_2O_4 ,这也是导致尖晶石 LiMn_2O_4 容量衰减的原因。他们还采用原位 STM 研究了 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.01, 0.03$) 经过不同循环次数的表面形貌变化,与前面不同的是 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 经过 75 圈循环后的

形貌没有出现圆形小颗粒,说明在电极材料表面发生的溶解/沉积反应被抑制了^[39],这与 Saitoh 等^[40]报道的当 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中的 $x > 0$ 时, Mn 在电解液中的溶解度降低相一致。此外,他们还采用原位 STM 对高定向热解石墨(HOPG)在不同电解液 $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ ^[41]、 $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DME}$ ^[42]、 LiClO_4/PC ^[43]、 $\text{LiClO}_4/\text{TFPC}$ ^[44] 中表面形态的变化进行了研究,证明了溶剂化锂离子的嵌入是形成稳定 SEI 膜的必要条件。

AFM 能够实现对电极表面形态的原位和非原位研究,是一种相对较新的研究方法,原位 AFM 测量获得的分辨远高于 SEM,可达 $10\text{—}100\text{nm}$ 范围或更低。AFM 的基本原理是用一个前端固定有尖锐针尖的微悬梁作为探针,感应样品对针尖所施加的微弱的力。它主要有 3 种工作模式:接触模式、轻敲模式和非接触模式。该研究方法最大的优点是在锂离子电池体系中较易实现电极表面形态的原位研究,另外不同于 STM,AFM 还可以用于测量非导电性的物质^[45]。但是由于锂离子电池体系对空气中的水和其他杂质较为敏感,而且电解液又有极强的挥发性,这些都导致研究锂离子电池电极表面形态是较困难的,需要设计特定的电解池和传输方法。现场 ECAFM 研究电化学体系能够区分在不同电解液中锂沉积过程中的不同形态,因而用 AFM 研究锂电极在一些重要电解液中的形态,对于阐明电解液组成与锂沉积/溶解过程中形态变化之间的关系有着重要作用。此外,AFM 在用于研究非水电解液体系中锂电极的表面形态时,虽然金属锂非常柔软,但研究发现微探针对锂电极的扫描不会破坏或改变锂电极的表面形态,这可能是由于在电解液中,锂电极表面为比金属锂坚硬的表面组分所覆盖有关^[46]。

同时原位 AFM 研究锂离子嵌入脱出过程中嵌锂电极表面形态的变化对于阐明嵌锂电极表面 SEI 的形成机制以及理解锂离子电池容量衰减机制同样有着重要的作用。AFM 研究结果显示^[47],锂表面的纳米结构由晶粒间界、隆起线和平坦区域组成,晶粒间界主要由 Li_2CO_3 、 Li_2O 以及电解液的还原产物如 LiCl 等组成,它的结构中存在很多位错和缺陷。锂沉积过程中形态的改变主要是由于锂离子大量通过晶粒间界和隆起线扩散造成的。因此,晶粒间界和隆起线对控制锂沉积形态(如枝晶的生成)有着重要作用。Jeong 等^[48,49]根据 AFM 对锂嵌入 HOPG 过程中的表面形态变化,提出在每一种电解液中,HOPG 表面膜的形成都包括两个步骤:(1)溶剂化锂

离子的共嵌入和在负极表面下的分解;(2)溶剂分子在负极基面直接分解沉积形成 SEI 膜。他们还用 AFM 研究石墨电极在 1M LiClO₄-EC:DEC (1:1) 电解液中经过恒流充电时表面形貌的变化^[50],发现在 1M LiClO₄-EC:DEC 电解液中初始的充电平台(0.8—1.4V)处,电极表面由于锂离子嵌入石墨电极和溶剂分子在石墨层间的分解而使得颗粒表面出现卷曲、膨胀和剥落的现象。Morigaki^[51]利用原位 AFM 研究了 MCMB 电极与有机电解液的界面反应,发现电解质锂盐的阴离子强烈影响了石墨电极首次极化的形貌。Cléménçon 等^[52]利用 EC-AFM 与 XRD 相结合观察了 Li_xCoO₂ 晶体在脱 Li⁺ 过程中表面形貌在空间的动态变化,发现当 LiCoO₂ 浸入含 LiPF₆ 的电解液中,在其表面立刻会生成小颗粒的 Li₂CO₃;浸泡 15min 后,小颗粒变少;1h 后表面的 Li₂CO₃ 小颗粒完全消失。这说明不稳定的 LiPF₆ 和水解生成的 PF₆⁻ 会产生 HF 从而与 Li₂CO₃ 反应,致使 Li₂CO₃ 被分解成 CO₂、H₂O、LiF 等^[53]。Dahn 等^[54,55]利用原位 AFM 来研究多孔 Sn_{1-x-y}Co_xC_y 薄膜与锂反应的体积膨胀对其电化学性能的影响,发现其中 Sn₃₄Co₁₉C₄₇ 这种多孔合金相可以承受 175% 的可逆体积膨胀而不会导致其断裂。Lucas 等^[56]采用原位 AFM 与 CV 相结合来研究 Sn 电极从 OCP (开路电位,约 2.7V)到 0.7V 的表面形态变化。从 AFM 图可看出当电位在 2.5V 时电极表面就开始出现一些变化,这对应于 CV 图中 2.5V 时的还原峰,随着循环的进行此还原峰消失,推断此反应主要与电解液分解形成 SEI 膜有关,这与以前的 FTIR 研究发现电解液可以在高电位下自发分解相一致^[57,58]。当电位低于 2.5V 时 Sn 电极上迅速出现高度不均匀且粗糙的薄膜,从 AFM 图可得到 2V 左右时的 SEI 膜厚度约为 100—150nm。

显微技术能使不超过几十纳米厚的 SEI 膜直接显现在人们的视野中,为 SEI 膜的研究提供了最直接的证据。

2.3 谱学方法

在研究 SEI 膜的结构和组成中,应用最广泛的谱学方法主要有 X 射线光电子能谱(XPS)^[59-61]、傅里叶变换红外光谱(FTIRS)^[62-64]和 Raman 光谱^[65]。XPS 技术的主要原理是基于分析 X 射线照射样品表面发射出的电子能量,它反映了在电极表面上存在的每一种元素以及它们的氧化态。XPS 对锂电极在烷基碳酸酯基电解液中形成的 SEI 膜深度剖析表明,SEI 膜为一具有马赛克状的多层结构,越

接近锂表面的钝化层,SEI 膜组分的氧化态就越低^[66]。Ramana 等^[67]采用 XPS 结合 Raman 光谱研究了 Li-Mn-O 混合物的表面性能,揭示了 Mn 的平均氧化态随着 Li 在尖晶石状 Li_{1+δ}Mn_{2-δ}O₄ 中的替换而变化。Eshkenazi 等^[68]采用 XPS 对不同碳材料表面形成的 SEI 膜进行表征。结果显示,无论在 LiPF₆ 还是 LiAsF₆ 基的 EC/DEC 电解液中,软碳表面所形成的 SEI 膜中都不含 CO₃²⁻、LiF 成分;而硬碳表面所形成的 SEI 膜较厚且含有 CO₃²⁻、LiF 成分。XPS 也能对表面上的单层结构进行分析,一些现代 XPS 设备能够通过 Ar⁺ 对样品表面的溅射进行深度剖析和随后进行 XPS 分析,获得表面膜的 3D 结构信息。此外,XPS 不仅能够获得样品中元素的定性信息,也能获得定量的信息,能够提供多种元素的完全分析。Dedryvère 等^[69]用 XPS 研究 LiCoO₂/石墨电池体系中电极表面 SEI 膜的形成过程,发现电位在 3—3.8V 时负极表面会有 Li₂CO₃ 和 CH₃OCO₂Li 形成,主要原因是电解液溶剂的还原反应,而在正极表面则会有 LiF 的沉积,主要原因可能是 LiPF₆ 的水解反应。

在实际应用中,XPS 技术主要存在以下 3 个方面的缺点:首先这一方法需要提供 10⁻⁹—10⁻¹⁰ mmHg 的真空;其次它是一个非原位技术;再次将其应用于敏感电极的研究时需要特定传输装置。Oswald 等^[70]采用 XPS 来观察材料分别充电到 4.88 和 5.1V 的电子结构,来进一步阐述 LiCrMnO₄ 的容量衰减过程。为了避免样品与空气和水分的任何接触,他们将样品通过运输室从手套箱转移到 XPS 室,来达到“准原位”分析的最优化,从而获得较可靠的实验性能。此外,由于 X 射线和 Ar⁺ 溅射束会影响电极的表面化学,有可能引起电极表面组分的二次反应,这一方面使得对电极表面组分进行定量分析变得比较困难,另一方面有可能破坏和改变覆盖在电极表面 SEI 膜的组成。因此,当使用这种技术时,必须考虑对电极表面进行分析时,可能存在 X 射线和 Ar⁺ 溅射束引起的反应,选择适当的实验条件如缩短测量时间可以最大程度地降低 X 射线对电极表面 SEI 膜的破坏,以获得可靠且重复性好的结果^[71]。Ensling 等^[72]用 XPS 表征 Li₂FeSiO₄/C 在 1M LiTFSI-EC:DEC 和 1M LiPF₆-EC:DEC 电解液中,充电和放电状态下的表面 SEI 膜组成。结果显示在 LiTFSI 基电解液中 SEI 更稳定且表面无 LiF 的形成,但表面会出现由 EC 溶剂反应产生的碳酸锂;在 LiPF₆ 基电解液中电极表面会有 LiF、Li_xPF_y 和

$\text{Li}_x\text{PO}_3\text{F}_2$ 的产生,而且还会出现碳酸锂。

FTIR 光谱的基本原理是测量基于 Michelson 干涉仪获得的一个时间域谱,再用计算机经过 Fourier 变换转变为一个频率域的谱。实验中收集样品的多个干涉图,然后进行累加平均,得到高信噪比和高分辨率的红外谱图,从而使 FTIR 能够测量样品中很低浓度的活性材料。FTIR 在锂离子电池研究中的应用,与在其他电化学研究中的应用一样都是基于不同的研究目的使用不同的附件。其研究模式有透射、外反射、内反射、衰减全反射(ATR)和漫反射等。在具体的应用中,分析固体和液体本体性质,最简单的操作方式是透射模式,但采用这种方式分析电极上的表面组分,一般需要使用栅格状电极;而对于研究反射电极上的吸附薄层,使用外反射模式较好;内反射模式用于研究电极表面具有一定的优势,尤其是在研究非反射电极表面时;在表征电极表面成膜组分的研究中,ATR 模式是非常重要的,它在电极表面 SEI 膜的研究中有着广泛的应用;漫反射模式则比较适合于研究粉末活性电极材料的表面组分。在上述各种研究模式中,无论内反射模式还是外反射模式都能够用于在电位控制下电极在电解液中的原位研究。

相比于 XPS,FTIR 能够对各种官能团进行指认、确定各种键的类型,而且不会对电极表面造成破坏^[73-75],因此它使人们能够推测在这些电极上发生的主要表面反应,尤其是研究溶剂和杂质(如 H_2O 、 CO_2 等)在电极表面上的还原反应。Wu 等^[76]采用 FTIR 研究了 Li 掺杂的尖晶石 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 正极材料表面 SEI 膜的形成,发现 SEI 膜可以直接在 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 表面上形成且其主要组成为 $\text{R-CO}_3\text{Li}$ 和 Li_2CO_3 ,而不是以前认为的 SEI 膜首先在负极表面形成后随着电解液迁移黏附在正极表面^[77]。在首次充电过程中, $\text{R-CO}_3\text{Li}$ 在 4.1V 形成且随着电位的升高更加明显;在首次放电过程中, Li_2CO_3 在 4.1V 形成且随着电位的降低更加明显。Li 等^[78]采用 FTIR 分别研究了含 0.05M LiBOB 添加剂和不含 LiBOB 添加剂的电解液在 MCMB 负极表面所形成的 SEI 膜。从放电后的 FTIR 谱分析得到,两者电极表面都有草酸锂的形成,但含 LiBOB 电极表面会有 Li_2CO_3 而不含 LiBOB 的电极没有。显然添加 LiBOB 会有助于 Li_2CO_3 的形成,而 Li_2CO_3 又是稳定性好的 SEI 膜的重要组成^[79-80],可以有效阻止石墨电极与电解液的进一步反应。Stephan 等^[81]采用 FTIR 观察 Li/NCPE(纳米复合聚合物电解质)界面,

发现锂电极与 NCPE 接触的表面是由含有 C—N—Li 和 C—O—Li 键的混合物组成。Jozwiak 等^[82]采用 FTIR 研究橄榄石相 Li_xFePO_4 (x 在 0—1 之间变化)局部结构的主要特征,从振动光谱数据得到,相对应 PO_4 单元振动的键数量和位置几乎与 Li 的含量无关,表明基础的磷酸盐网络结构对 Li 为何值($x = 0—1$ 之间)是不敏感的。

FTIR 在表征 SEI 膜的组成时往往存在以下问题:由于锂盐的某些还原产物如卤化锂往往红外活性较弱^[83,71]而且不同的分子可能有同样的 FTIR 谱特征^[84,85],使得 FTIR 在提供这些锂盐表面反应的信息方面存在一定困难。而 XPS 能够提供电极表面的元素分析,以及表面化合物中元素氧化状态的信息,因此 XPS 更适合于一些红外活性不强的化合物如卤化锂的分析。XPS 可以成为继 FTIR 之后用于进一步理解电极表面复杂化学以及确认其他光谱学研究结果的有用工具。然而,XPS 获得的信息不能像 FTIR 获得的信息那样可以对电极表面组分进行毫无疑问的指认,往往需要配合 FTIR 来分析结果,才能够对电极表面的组分进行完全指认。因此,XPS 配合 FTIR 是研究 SEI 膜的化学组成和 3D 结构的最重要方法和手段。Cheng 等^[85]采用 XPS 结合 FTIR 来研究锂电极与 $\text{PEO}_{20}\text{-LiTFSI-5\% PC}$ 凝胶聚合物电解质在锂沉积和锂沉积-溶解循环后形成的钝化膜。结果显示:(1)在这两种情况下获得的钝化膜组成是一致的,表明锂的溶解过程没有影响钝化膜的组成;(2)钝化膜的组成有 ROCO_2Li 、 Li_2CO_3 (PC 的还原产物)、 LiOH 、 Li_2O (微量 H_2O 、 O_2 的产物)、 LiF 、 Li_2S 、 Li_3N 、 LiSO_2CF_3 (少量的 LiTFSI 还原产物)等;(3)进一步的溅射试验表明钝化膜外层主要由 Li_2CO_3 、 LiOH 组成,内层主要由 LiF 、 Li_2O 组成。

Raman 光谱分析是利用激光束照射试样物质时发生散射现象而产生与入射光频率不同的散射光谱所进行分析的方法。采用 Raman 光谱研究石墨电极^[86,87]、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ^[88]、 LiMn_2O_4 ^[89] 在嵌脱锂过程中的晶体结构变化是很广泛的。但运用原位/非原位的普通 Raman 光谱来研究电极表面的 SEI 膜较少见,主要是因为 SEI 膜一般只有几个纳米的厚度,由于信号太弱,不宜探测^[90],往往得不到正常的谱图,限制了其应用。目前在 SEI 膜研究中运用较多的是表面增强拉曼光谱(SERS)技术^[91,92]。Li 等^[93]在研究中指出,对 SEI 膜主要组成成分,如 ROCO_2Li 、 Li_2CO_3 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等 SERS 的探测比 FTIR 更敏感,

但是 LiF 对拉曼光谱是不活泼的,因此不能用来确定 LiF 的存在与否。Itoh 等^[94]利用原位 SERS 技术来研究在含有碳酸丙烯、碳酸乙烯等有机溶剂的电解液中, Li 在 Ag 修饰的热解碳(PG)中的嵌入脱出过程。根据光谱的变化,可知在电极表面上微晶石墨的大小随着电位扫描的进行而表现出不可逆的行为。

尽管 Raman 能与 FTIR 在分析 SEI 膜表面组分时提供相似的信息,但 SERS 需要吸附在 Ag^[95]、Au^[96]等金属电极表面的组分才能够产生较强的信号,因此 FTIR 更适用于电极表面的研究,尤其是原位研究。但对于一些特定体系中电极表面的吸附物种的官能团,由于只有 Raman 活性,而无 IR 活性^[97],因此在研究中常常利用 FTIR 与 Raman 光谱相结合,Ostrovskii 等^[98]用 FTIR 与 Raman 光谱相结合方法研究 LiNi_yCo_{1-y}O₂ 电极与不同类型有机电解液的表面自发反应。研究表明:(1) 电极表面形成的混合物或官能团会因电解液类型的不同而改变,对 LiClO₄-PC(碳酸丙烯)电解液,主要反应产物是 Li₂CO₃;对于 LiPF₆-EC/DMC(碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯)电解液,反应产物主要是含 P⁻、O⁻、F⁻ 的混合物。(2) 光谱数据还指出 LiNi_yCo_{1-y}O₂ 晶体结构在自发脱 Li 过程中的变化。

除 FTIR 和 XPS 外,其他一些谱学方法如外延 X 射线吸收精细结构(EXAFS)^[99-101],俄歇电子能谱(AES)^[102-104]、X 射线能量散射分析(EDAX)^[105-107]、二次离子质谱(SIMS)^[108-110],乃至色谱和质谱也都在 SEI 组成的研究中获得了一定的应用。这些方法往往需要一些特定的昂贵设备,因而在 SEI 膜的研究中应用受到一定的限制。

2.4 电化学石英微晶天平(EQCM)

石英晶体微天平(QCM)作为纳克级的质量传感器,其基本原理是基于石英晶体的压电效应,通过测定石英晶体振动频率的变化来测定石英晶体表面微小的质量变化。频率变化与质量变化间的关系由 Sauerbrey 方程式: $\Delta f = -2f_0^2 \Delta m / A(\mu\rho)^{0.5} = -C\Delta m$ 可以得到,其中 f_0 为基本共振, μ 为弹性常数, ρ 为石英晶体密度, A 为电极面积, Δm 为电极上的质量变化, C 为常数。近年来,电化学石英晶体微天平(EQCM)技术已广泛应用于电化学研究领域^[111-113]。

EQCM 在锂离子电池研究中主要有两个方面的应用:(1) 在充放电过程中,由于 SEI 膜的生成会引起电极质量的微小变化,因此它可用于研究 SEI 膜形成过程中的质量变化。Honbo 等^[114]采用 EQCM

研究了 Li 在 Ti、Pt 基质电极上在 1M LiPF₆-PC: DME 和 1M LiPF₆-EC: DME 电解液中的沉积/溶解过程,研究发现:① Li 在 Pt 基质上沉积的质量只有在 Ti 基质上的一半,主要原因是 Li-Pt 合金的形成阻止了沉积 Li 的反应;②在 PC 基电解液中形成的钝化膜上有机混合物的量比在 EC 基电解液中形成的多,因为 PC 比 EC 更容易与 Li 反应。Song 等^[115]用 EQCM 研究了在锂酰亚胺电解液中添加 LiBF₄ 后对 Al 集流体的腐蚀影响。结果表明,铝膜在 1M 的 LiTFSI/EC + DMC 电解液中,于 2—5V 的电位下会严重被腐蚀而产生坑状。当在电解液中添加 ≥20% 的 LiBF₄ 后铝膜的腐蚀明显被抑制,这主要是由于铝与电解液反应在铝膜的表面形成一层稳定的钝化膜以及电解质溶剂在高电位下的分解,才使得铝膜不被进一步腐蚀。(2) 在充放电过程中,锂离子在嵌基材料中嵌入脱出同样会引起电极质量的微小变化,因而利用 EQCM 技术研究锂离子的嵌入脱出过程有其独到之处。Bueno 等^[116]采用 EQCM 研究了 Li 在纯相的 Nb₂O₅ 薄膜(u-Nb₂O₅)与有 10mol% Li 掺杂的 Nb₂O₅ 薄膜(d-Nb₂O₅)中的嵌入/脱出过程。研究发现,在首次循环中会由于润湿性能的影响(与多孔形貌有关,该文作者解释为电解液在电位的诱导下填充薄膜孔隙)在电极表面质量变化过程中占主要地位,使得电极上不可逆的质量变化比预期在 Li⁺ 嵌入脱出过程中的要大;随着充放电循环的进行,由于电极完全被溶液润湿使得润湿性能的影响逐渐消失,因此大部分振荡频率的变化可归因于 Li⁺ 嵌入刚性结构 Nb₂O₅ 的薄膜,再由质量变化公式可得到 C 值在这两种薄膜中是相似的,进一步说明了 Li⁺ 的嵌入反应机制相同;在 d-Nb₂O₅ 薄膜中的嵌 Li⁺ 容量比在 u-Nb₂O₅ 薄膜中高,这只会与嵌入位置数量导致的结构上差异有关。Shouji 等^[117]用 EQCM 研究乙腈电解液中 Li⁺ 嵌入 V₂O₅ 干凝胶薄膜过程中的质量变化,研究发现,在低的扫描速率下(≤5mV/s),混合物的净质量变化对应于 Li⁺ 和一个电子的嵌入;在高的扫描速率下(≥50mV/s),另外增加的质量变化归因于乙腈向 V₂O₅ 薄膜上迁移。根据以往溶剂膨胀对在乙腈电解液中 V₂O₅ 薄膜的描述可以得到:①在低扫描速率下的还原过程中, Li⁺ 的嵌入与溶剂的迁移同时发生,所以质量的变化基本上只对应于 Li⁺ 和其对应一个电子的嵌入;②在高扫描速率下, Li⁺ 快速电迁移到薄膜的同时驱使着溶剂的嵌入,使得在 Li⁺ 嵌入的过程中,净质量的变化对应于相当大的溶剂净增量。在高速率

扫描的扰动下,这些溶剂膨胀会导致电极结构的变化,最终会使材料间失去导电通道,从而降低电荷存储容量和充放电速率。

EQCM 在实际应用中主要存在以下缺点:(1)虽然在 EQCM 中质量和频率的变化呈线性关系,但是石英晶体的频率响应还受电极的粗糙度、电解液的黏度以及温度等因素的影响,容易给测量带来一定误差;(2)在充放电过程中伴随有 SEI 的成膜和锂离子的嵌入两个过程,也为研究工作带来一定的不利。所以在实际研究工作中,人们往往利用 EQCM 与 EIS、CV、SE (椭圆偏振光谱)或计时电流法相结合来研究碳薄膜电极 SEI 膜的形成机制。Kwon 等^[118]利用 EQCM 与 SEM、CV 相结合研究由电子束溅射沉积所得的碳薄膜电极在含 LiClO_4 的 EC/DMC 电解液中的锂离子嵌入脱出反应。从 CV 图可看出 Li 从无定形碳层嵌入和脱出的典型过程,而 EQCM 指出了相应的质量变化。由 EQCM 和 SE 的数据可得出,在 $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DMC}$ 中经过一次循环后 SEI 膜的密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。Kwon 等^[119]还利用 EQCM 与计时电流法、CV 相结合研究了由电子束溅射沉积所得的碳薄膜电极在含 LiClO_4 的 EC/DMC 电解液中表面形成的 SEI 膜。由于实际获得的频率变化是质量变化与其他因素的变化综合(EQCM 用于液体媒介时,其他的因素主要包括表面应力的影响和黏度的影响)。他们采用 MPE (每摩尔电子转移的质量变化)公式:

$$\text{MPE} = \left(\frac{W'}{n} \right) = \frac{F}{C_j 10^6} \frac{d\Delta f}{dQ}$$

来计算研究其他因素对频率变化的影响。研究发现在不同的电位下, MPE 值会有很大差异。主要是因为电解液黏度会在 CV 扫描期间发生变化,而 MPE 依赖于电解液黏度。

2.5 其他研究方法

除前述研究方法外,其他一些研究方法如 XRD^[120-122]、NMR^[123-125]和 ESR^[126-128]在锂离子电池电极界面特性的研究中也有一定的应用。

在锂离子电池研究中, XRD 被广泛地应用于电极材料的结构表征,尤其是在新型电极材料的研发中,其三维结构对其电化学性能往往有着重要的影响。简单地说, XRD 的基本原理是单频的 X 射线束照射样品,测量其不同散射角的反射。由于被测样品晶格中原子反射的 X 射线的波长与固态中相邻原子之间的距离在同一范围内,反射的 X 射线之间就出现干涉波,从而对每一特定样品产生典型且唯

一的衍射方式,因此 XRD 能够完全获得晶体的晶格结构。必须指出的是当晶体结构较复杂时, XRD 的数据必须非常准确。这主要依赖于 X 射线的强度、衍射线的结构和准确性、测量时间以及被测材料的量和其均匀性。现在已有多种软件包能够提供计算分析和模拟 XRD 数据,它能够提供准确的样品结构比对。XRD 也可用于原位研究,它需要有不吸收 X 射线窗口的特定电解池,如聚乙烯和聚酯薄膜就是适合的窗口材料。

石墨材料有典型的 XRD 特性,其特征的 XRD 峰在晶面 d_{002} ,并且 d_{002} 峰的形状、峰位、峰宽对称性等不仅反映了碳材料的结构,而且与碳材料的嵌锂性能有很大的关联,因此可以用 XRD 的手段来研究碳材料的嵌锂机理。未经反应的石墨材料具有高而尖的 d_{002} 峰,嵌入锂的石墨材料的 XRD 谱峰的 d_{002} 峰高变低,峰形变宽, 2θ 变小。这是由于锂的嵌入引起碳材料的石墨层间距离扩张,因而散射角变小。同时,由于发生溶剂分子的共嵌入,对石墨结构的破坏,造成石墨特征 d_{002} 峰变低、变宽^[46]。另外,锂嵌入石墨碳材料中形成 Li-GIC 化合物的阶段现象也可在 XRD 谱图中表现出来,这是由于锂嵌入碳材料内部后,形成嵌入层,引起石墨结构的变化。但是在第一周循环时 0.7V 附近所出现的不可逆峰的 XRD 谱图较难观察到变化,这可能是由于溶剂分子的共嵌入是非晶型的。我们研究了石墨负极电化学循环伏安扫描前后的 XRD 图^[129],发现经过电化学循环伏安扫描后,其(002)、(100)、(101)、(004) 峰的峰强、峰宽与原始石墨负极样品相比几乎都没有发生任何变化。表明石墨负极在经过电化学循环伏安扫描后,石墨材料的本体结构没有发生变化,仍然保持着完整的石墨层状结构。

固体核磁共振技术(NMR)对于研究材料的结构变化和考察原子所处的化学环境,是一种有效的手段。通过⁶Li 和⁷Li 核磁共振谱的变化,可以清楚地了解锂离子电池电极材料中 Li 与邻近金属或碳原子的配位情况及在充放电过程中对应于锂离子嵌脱过程中材料的结构变化,对于研究电极材料的电化学性能有重要的意义^[130]。通过对电极材料的固体核磁共振谱研究,可以表征不同条件下合成材料的初始结构,认识掺杂元素对材料结构的影响及材料在充放电过程中的结构变化,深入理解锂离子在电极材料充放电过程中的嵌入脱出机理^[131]。令人遗憾的是,由于仪器和实验方法的不足,直至目前,固体核磁共振在电极材料方面的应用仍只停留在定

性分析阶段,而且考察的对象大多还局限在 Li 核上。因而,材料的分子结构信息还只能通过 Li 核的化学位移变化而间接得到,而对构成电极材料骨架的过渡金属元素或碳本身的研究,目前还没有太多的进展。同时,由于实验方法本身的局限性(如 MAS NMR 中样品需要高速旋转等),关于电极材料充放电的现场固体核磁共振研究还无法实现。尽管还存在着一些不足,但无可否认,固体核磁共振技术在研究材料的微结构变化和考察原子所处的微化学环境方面还是有其独特的优越性。随着人们对材料认识要求的提高和核磁共振谱与仪器实验方法(如采用高场磁体及多种解谱方法的建立)等方面的进步,相信在不久的将来固体核磁共振谱技术必将成为电极材料研究方法中一个重要组成部分。

ESR 可用于研究具有未成对电子的化合物,因此它是研究 SEI 膜成膜机制中溶剂还原机制的重要手段。Endo 等运用 ESR 研究发现,在锂电池中电化学还原的初始步骤是以电子从阴极极化的电极传递到溶剂化锂离子开始的,电荷从电极传递到与锂离子络合的溶剂分子的过程是一个释热反应(反应热为 -3eV)。这样产生的溶剂分子自由基能够和周围与锂离子络合的溶剂分子之间建立一种电荷交换平衡,随后的溶剂分解是从这一电荷交换平衡开始的^[132]。此外,这一过程所形成的可溶性还原化合物能够重新被氧化。通过控制上述电解液还原分解的初始反应,可改善锂和锂离子电池的性能^[133]。

2.6 原位研究技术

原位研究技术并不是指某一种特定的研究方法或手段,它是研究方式的改变。非原位的研究是把研究对象从变化体系中隔离出来,再分析其结果。因此它不能即时地分析研究对象变化的情况,只能得到一些静止的结果。而原位研究把分析检测仪直接连接在正在发生变化的电极上,不改变电极的工作状态,从而得到真实而准确的结果。近年来,越来越多的研究者开始应用这种研究方式,很多种研究方法如 FTIR、STM 和 AFM 等都实现了对 SEI 膜形成过程的原位研究。

3 总结

综上所述,我们可以得到以下结论:(1) EIS 与 CV 相结合是研究 SEI 膜结构特征和电化学行为的有力工具,显微方法是研究电极表面形态的主要工具,谱学方法则是研究电极表面化学的必要手段;(2) 利用原位研究技术可以在不破坏电极的同时,

来观察某个电压区间或某个充放电状态下 SEI 膜的动态变化;(3) 在实验中,往往要结合各种手段的研究结果来分析充放电过程中 SEI 膜的形成过程和性质、嵌锂电极动力学和热力学等,进而分析锂二次电池容量衰减的原因和相应电池材料的改性;(4) 在拓展新的锂电池材料时,这些方法是研究其可行性的必要手段。

参 考 文 献

- [1] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, 2008, 451: 652—657
- [2] Yan J, Zhang J, Su Y C, et al. *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 1785—1794
- [3] Paled E. J. *Electrochem. Soc.*, 1979, 126: 2047—2056
- [4] Fong R, Sacken U V, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137: 2009—2013
- [5] 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
- [6] 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
- [7] Zeng Z Y, Tu J P, Huang X H, et al. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 4767—4771
- [8] Zhuang Q C, Chen Z F, Dong Q F, et al. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(9): 1055—1059
- [9] Zhuang Q C, Tian L L, Wei G Z, et al. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(15): 2627—2632
- [10] 庄全超(Zhuang Q C), 徐守冬(Xu S D), 邱祥云(Qiu X Y) 等. *化学进展(Progress in Chemistry)*, 2010, 22(9): 1044—1057
- [11] Shenouda A Y, Liu H K. *J. Alloys Compd.*, 2009, 477: 498—503
- [12] 庄全超(Zhuang Q C), 樊小勇(Fan X Y), 许金梅(Xu J M) 等. *物理化学学报(Acta Phys. Chim. Sin.)*, 2006, 22(2): 234—238
- [13] 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
- [14] Zhuang Q C, Fan X Y, Xu J M, et al. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2008, 24(4): 511—515
- [15] Zhuang Q C, Wei T, Du L L, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 8614—8621
- [16] 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
- [17] 庄全超(Zhuang Q C), 陈作锋(Chen Z F), 董全峰(Dong Q F). *高等学校化学学报(Cheical Journal of Chinese Universities)*, 2005, 11: 2073—2076
- [18] Fu Y B, Chen C, Qiu C C, et al. *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39: 2597—2603
- [19] Shim E G, Nam T H, Kim G K, et al. *J. Power Sources*, 2008, 175: 533—539
- [20] Zeng Y W. *J. Power Sources*, 2008, 183: 316—324
- [21] Konishi T, Hayashi A, Tadanaga K, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, 354: 380—385
- [22] Dalmolin C, Biaggio S R, Rocha-Filho R C, et al. *Synth. Met.*, 2010, 160: 173—179

- [23] Graczyk-Zajac M, Mera G, Kaspar J, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, 30: 3235—3243
- [24] Amaral S T, Müller I L. *Corros. Sci.*, 1999, 41: 747—758
- [25] Hasegawa T, Mukai S R, Shirato Y, et al. *Carbon*, 2004, 42: 2573—2579
- [26] Ortiz G F, Alcántara R, Lavela P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(9): A1797—A1803
- [27] Jung K N, Pyun S I. *Electrochim. Acta*, 2006, 51: 4649—4658
- [28] Jung K N, Pyun S I. *Electrochim. Acta*, 2007, 52: 2009—2017
- [29] Jha S K, Sangal A, Kant R. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 615: 180—190
- [30] Luo Z A, Xiao J Z, Xia F, et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2006, 16: 142—147
- [31] Jin Y S, Kim T Y, Kim K Y. *Surf. Coat. Technol.*, 1998, 106: 220—227
- [32] Ybarra G O, Moína C A, Florit M I, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, 609: 129—139
- [33] Hang B T, Watanabe T, Eashira M, et al. *J. Power Sources*, 2005, 150: 261—271
- [34] Hang B T, Doi T, Okadac S, et al. *J. Power Sources*, 2007, 174: 493—500
- [35] Hang B T, Hayashi H, Yoon S H, et al. *J. Power Sources*, 2008, 178: 393—401
- [36] Choi N S, Yew K H, Kim H, et al. *J. Power Sources*, 2007, 172: 404—409
- [37] Choi N S, Yew K H, Lee K Y, et al. *J. Power Sources*, 2006, 161: 1254—1259
- [38] Inaba M, Doi T, Iriyama Y, et al. *J. Power Sources*, 1999, 81/82: 554—557
- [39] Doi T, Inaba M, Iriyama Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155(1): A20—A23
- [40] Saitoh M, Sano M, Fujita M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(1): A17—A22
- [41] Inaba M, Siroma Z, Funabiki A, et al. *Chem. Lett.*, 1995, 24: 661—662
- [42] Inaba M, Siroma Z, Funabiki A, et al. *Langmuir*, 1996, 12: 1535—1540
- [43] Inaba M, Siroma Z, Kawatate Y, et al. *J. Power Sources*, 1997, 68: 221—226
- [44] Inaba M, Kawatate Y, Funabiki A, et al. *Electrochim. Acta*, 1999, 45: 99—105
- [45] Doi T, Inaba M, Tsuchiya, et al. *J. Power Sources*, 2008, 180: 539—545
- [46] Inaba M, Yoshida H, Ogumi Z, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 20—25
- [47] Morigaki K, Ohta A. *J. Power Sources*, 1998, 76: 159—166
- [48] Jeong S K, Inaba M, Abe T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148: A989—A993
- [49] Jeong S K, Inaba M, Iriyama Y, et al. *Electrochim. Acta*, 2002, 47: 1975—1992
- [50] Jeong S K, Inaba M, Iriyama Y, et al. *J. Power Sources*, 2003, 119/121: 555—560
- [51] Morigaki K. *J. Power Sources*, 2002, 103: 253—264
- [52] Cléménçon A, Appapillai A T, Kumar S, et al. *Electrochim. Acta*, 2007, 52: 4572—4580
- [53] Aurbach D. *J. Power Sources*, 2000, 89: 206—218
- [54] Lewis R B, Timmons A, Mar R E, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154(3): A213—A216
- [55] Tian Y, Timmons A, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(3): A187—A191
- [56] Lucas I T, Pollak E, Kostecki R. *Electrochem. Commun.*, 2009, 11: 2157—2160
- [57] Li J T, Chen S R, Fan X Y, et al. *Langmuir*, 2007, 23: 13174—13180
- [58] Song S W, Baek S W. *Electrochim. Acta*, 2009, 54: 1312—1318
- [59] Lindström R, Maurice V, Zanna S, et al. *Surf. Interface Anal.*, 2006, 38: 6—18
- [60] Nyttén A, Stjern Dahl M, Rensmo H, et al. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16: 3483—3488
- [61] Leroy S, Blanchard F, Dedryvère R, et al. *Surf. Interface Anal.*, 2005, 37: 773—781
- [62] Song S W, Baek S W. *Electrochim. Acta*, 2009, 54: 1312—1318
- [63] Santner H J, Korepp C, Winter M, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, 379: 266—271
- [64] Markevicha E, Sharabia R, Borgela V, et al. *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 2687—2696
- [65] Baddour-Hadjean R, Pereira-Ramos J P. *Chem. Rev.*, 2010, 110: 1278—1319
- [66] Aurbach D, Weissman I, Schechter A. *Langmuir*, 1996, 12(16): 3991—4007
- [67] Ramana C V, Massot M, Julien C M, et al. *Surf. Interface Anal.*, 2005, 37: 412—416
- [68] Eshkenazi V, Peled E, Burstein L, et al. *Solid State Ionics*, 2004, 170: 83—91
- [69] Dedryvère R, Martinez H, Leroy S, et al. *J. Power Sources*, 2007, 174: 462—468
- [70] Oswald S, Nikolowski K, Ehrenberg H. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, 393: 1871—1877
- [71] Verma P, Maire P, Novák P. *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 6332—6341
- [72] Enslin D, Stjern Dahl M, Nyttén A, et al. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 82—88
- [73] Osman Z, Arof A K. *Electrochim. Acta*, 2003, 48: 993—999
- [74] Deepa M, Agnihotry S A, Gupta D, et al. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 373—383
- [75] Subban R H Y, Arof A K. *Eur. Polym. J.*, 2004, 40: 1841—1847
- [76] Wu C, Bai Y, Wu F. *J. Power Sources*, 2009, 189: 89—94
- [77] Aurbach D. *J. Power Sources*, 2000, 89: 206—218
- [78] Li L F, Xie B, Lee H S, et al. *J. Power Sources*, 2009, 189: 539—542
- [79] 田雷雷 (Tian L L), 庄全超 (Zhuang Q C), 王蓉 (Wang R), 崔永丽 (Cui Y L), 方亮 (Fang L), 强颖怀 (Qing Y H). *高等学校化学学报 (Chemical Journal of Chinese Universities)*, 2010, 31(12): 2468—2473
- [80] Mukai S R, Hasegawa T, Takagi M, et al. *Carbon*, 2004, 42: 837—842
- [81] Stephan A M, Kumar T P, Kulandainathan M A, et al. *J. Phys.*

- Chem. B, 2009, 113: 1963—1971
- [82] Jozwiak P, Garbarczyk J E, Wasiucionek M, et al. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 46—50
- [83] Moshkovich M, Cojocaru M, Gottlieb H E, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 497: 84—96
- [84] Dedryvère R, Laruelle S, Grugeon S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(4): A689—A696
- [85] Cheng H, Zhu C B, Lu M, et al. *J. Power Sources*, 2007, 173: 531—537
- [86] Inaba M, Yoshida H, Ogumi Z. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 20—26
- [87] Huang W W, Frech R. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145: 765—770
- [88] Baddour-Hadjean R, Navone C, Pereira-Ramos J P. *Electrochim. Acta*, 2009, 54: 6674—6679
- [89] Huang W W, Frech R. *J. Power Sources*, 1999, 81/82: 616—620
- [90] Li H, Mo Y J, Pei N, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 8477—8480
- [91] Matsuo Y, Kostecki R, McLarnon F. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(7): A687—A692
- [92] Li G F, Li H, Mo Y G, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 330: 249—254
- [93] Li G F, Li H, Mo Y J, et al. *J. Power Sources*, 2002, 104: 190—194
- [94] Itoh T, Abe K, Mohamedi M, et al. *J. Solid State Electrochem.*, 2001, 5: 328—333
- [95] Mills A, Hill G, Stewart M, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2004, 58(8): 922—928
- [96] Sztainbuch I W. *J. Chem. Phys.*, 2006, 125: art. no. 124707
- [97] Lefrant S, Baibarac M, Baltog I. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19: 5690—5704
- [98] Ostrovskii D, Ronci F, Scrosati B, et al. *J. Power Sources*, 2001, 94: 183—188
- [99] Dominko R, Arçon I, Kodre A, et al. *J. Power Sources*, 2009, 189: 51—58
- [100] Yoon S, Lee J M, Kim H, et al. *Electrochim. Acta*, 2009, 54: 2699—2705
- [101] Behrens M, Wontcheu J, Kiebach R, et al. *Chem. Eur. J.*, 2008, 14: 5021—5029
- [102] Reddy M V, Levasseur A. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, 639: 27—35
- [103] Yang Z X, Yang W S, Evans D G, et al. *J. Power Sources*, 2009, 189: 1147—1153
- [104] Li G, Yang Z X, Yang W S. *J. Power Sources*, 2008, 183: 741—748
- [105] Wang L, Li X, Jiang X Q, et al. *Solid State Sciences*, 2010, 12: 1248—1252
- [106] Thirunakaran R, Sivashanmugam A, Gopukumar S, et al. *J. Power Sources*, 2009, 187: 565—574
- [107] Huang S Y, Liu X Y, Li Q Y, et al. *J. Alloys Compd.*, 2009, 472: L9—L12
- [108] Okumura T, Fukutsuka T, Uchimoto Y, et al. *J. Power Sources*, 2009, 189: 643—645
- [109] Fedorková A, Oriňáková R, Oriňák A, et al. *J. Power Sources*, 2010, 195: 3907—3912
- [110] Li J T, Maurice V, Mrowiecka J S, et al. *Electrochim. Acta*, 2009, 54: 3700—3707
- [111] Hong S F, Chen L C. *Electrochim. Acta*, 2008, 53: 5306—5314
- [112] Garcia E M, Santos J S, Pereira E C, et al. *J. Power Sources*, 2008, 185: 549—553
- [113] Celante V G, Freitas M B J G. *J. Appl. Electrochem.*, 2010, 40: 233—239
- [114] Honbo H, Momose H. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, 638: 269—274
- [115] Song S W, Richardson T J, Zhuang J V, et al. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 1483—1490
- [116] Bueno P R, Faria R C, Bulhões L O S. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 1175—1180
- [117] Shouji E, Buttry D A. *Electrochim. Acta*, 2000, 45: 3757—3764
- [118] Kwon K, Kong F, McLarnon F, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(2): A229—A233
- [119] Kwon K, Evans J W. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 867—872
- [120] Aurbach D, Levi M D, Levi E. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 742—751
- [121] Luo W B, Li X H, Dahn J R. *Chem. Mater.*, 2010, 22: 5065—5073
- [122] Muraliganth T, Manthiram A. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 15530—15540
- [123] Dupré N, Martin J F, Guyomard D, et al. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18: 4266—4273
- [124] Dupré N, Martin J F, Guyomard D, et al. *J. Power Sources*, 2009, 189: 557—560
- [125] Vijayakumar M, Kerisit S, Yang Z G, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 20108—20116
- [126] Nakahara K, Iwasa S, Iriyama J, et al. *Electrochim. Acta*, 2006, 52: 921—927
- [127] Shenouda A Y. *Electrochim. Acta*, 2006, 51: 5973—5981
- [128] Sauvage F, Bodenez V, Vezin H, et al. *J. Power Sources*, 2010, 195: 1195—1201
- [129] 庄全超 (Zhuang Q C), 许金梅 (Xu J M), 田景华 (Tian J H) 等. *高等学校化学学报 (Chemical Journal of Chinese Universities)*, 2008, 29: 973—976
- [130] Grey C P, Dupré N. *Chem. Rev.*, 2004, 104: 4493—4512
- [131] 张忠如 (Zhang Z R), 杨勇 (Yang Y), 刘汉三 (Liu H S). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2003, 15(1): 18—24
- [132] Endo E, Ata M, Tanaka K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145: 3757—3764
- [133] Endo E, Tanaka K, Sekaia K. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147: 4029—4033