

• 研究论文 •

尖晶石 LiMn_2O_4 中锂离子嵌入脱出过程的电化学阻抗谱研究庄全超^{*.a} 魏涛^a 魏国祯^b 董全峰^b 孙世刚^{*.b}^(a) 中国矿业大学材料科学与工程学院 徐州 221116)^(b) 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(EIS)研究了尖晶石 LiMn_2O_4 电极的首次充放电过程. 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, 分别归属于与锂离子通过固体电解质相界面膜(SEI膜)的迁移和与尖晶石 LiMn_2O_4 材料的电子电导率相关的特征. 通过选取适当的等效电路, 对实验所得的电化学阻抗谱数据进行拟合, 获得尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次充放电过程中 SEI 膜电阻、电子电阻和电荷传递电阻等随电极极化电位变化的规律. 根据研究结果提出了嵌锂物理机制模型.

关键词 锂离子电池; 尖晶石 LiMn_2O_4 ; SEI 膜; 电子电导率; 电化学阻抗谱

Electrochemical Impedance Spectroscopic Studies of Insertion and Deinsertion of Lithium Ion in Spinel LiMn_2O_4 Zhuang, Quanchao^{*.a} Wei, Tao^a Wei, Guozhen^b Dong, Quanfeng^b Sun, Shigang^{*.b}^(a) School of Materials Science and Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116)^(b) State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The processes of insertion and deinsertion of lithium ion in a spinel LiMn_2O_4 electrode during the first charge-discharge cycle were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results illustrate that the depressed semicircle in the high frequency region consists of two semicircles that are overlapped each other, and were assigned respectively to lithium-ion migration through solid electrolyte interphase (SEI) film as well as the electronic properties of the material. An appropriate equivalent circuit was proposed to fit the experimental EIS data and variations of the resistance of SEI film, the electronic resistance of the material and the resistance of charge transfer along with the increase and decrease of electrode polarization potential were quantitatively analyzed. Based on the EIS results and analysis, a physical mechanism of lithium insertion and deinsertion was suggested.

Keywords Li-ion battery; spinel LiMn_2O_4 ; SEI film; electronic conductivity; electrochemical impedance spectroscopy

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, 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. 因此材料的充放电容量、循环稳定性和充放电倍率性能等重要的性能, 均与锂离子的脱出和嵌入过程

密切相关. 研究锂离子在正负极活性物质嵌脱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, 在充放电过程中对电极极化电位、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

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

Received September 24, 2008; revised April 27, 2009; accepted June 10, 2009.

国家重点基础研究和发展规划“973”项目(No. 2009CB220102)和中国矿业大学青年科技基金(No. ON080282)资助项目.

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, 因而一直是锂离子电池研究关注的课题^[1~5]. 尖晶石 LiMn_2O_4 材料以其原材料资源丰富、成本低、安全性好、无环境污染、易制备等优点, 是锂动力电池的首选正极材料^[6~8], 受到广泛的重视. 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, 我们在自制的三电极玻璃电解池中运用 EIS 研究了石墨电极的首次阴极极化过程, 发现在经历电化学扫描循环以前, EIS 的高频区域不存在半圆(HFA: High frequency arc), 随电极极化电位降低, 观察到 HFA 从出现、成长到稳定的过程^[9]. 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的影响和温度对石墨电极性能的影响机制, 均获得较好的结果^[10,11]. 在本工作中, 我们运用 EIS 研究了尖晶石 LiMn_2O_4 电极在三电极玻璃电解池中的首次充放电过程, 重点探讨了锂离子在尖晶石 LiMn_2O_4 材料中的嵌锂物理机制.

1 实验部分

用溶胶-凝胶法制备尖晶石 LiMn_2O_4 . 具体过程如下: 以柠檬酸、硝酸锰、碳酸锂等按一定化学计量比计量, 加入适量的蒸馏水, 搅拌使样品溶解完全. 将烧杯放入水浴锅中, 加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 加入氨水调节 pH 值至 6 左右, 发生较剧烈反应, 同时用电搅拌器搅拌, 至其形成浅黄色疏松状固体. 将样品在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 12 h, 再在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 2~3 h, 冷却后在玛瑙研钵中碾磨, 得 LiMn_2O_4 的前驱体. 将前驱体转入坩埚中, 置于马弗炉在空气中于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 24 h. 样品在炉内自然冷却, 冷却后将样品碾磨, 过筛, 装袋编号, 待涂膜测试. 样品的 XRD 测试在荷兰 Philip 公司生产的 Panalytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪上完成, 石墨单色器, Cu 靶, $(\text{Cu K}\alpha)=1.5406$, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA. 使用步进扫描方式, 在广角范围内对样品进行扫描.

尖晶石 LiMn_2O_4 电极按 80% 的活性材料(天津巴莫科技股份有限公司)、10% 的 PVDF-HFP 粘合剂(Kynar FLEX LBG, Elf-atochem, USA)、7% 的石墨和 3% 的碳黑(上海杉杉科技有限公司)的质量百分比组成. 电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC/DMC}$ [$V(\text{EC}) : V(\text{DEC}) : V(\text{DMC}) = 1 : 1 : 1$, 张家港国泰华荣化工新材料公司].

电极形貌用英国 Oxford Instrument 公司生产的 LEO 1530 型场发射电子显微镜(SEM)进行观察. 充放电性能测试采用扣式电池, 金属锂片作为对电极, 在新威电池检测系统(深圳新威电子仪器公司)上完成, 充放电倍率

为 0.1 C. EIS 测试采用自制三电极玻璃电解池体系, 金属锂片作为参比和辅助电极, 在 Par2263-1 型电化学综合测试仪(Princeton applied research, USA)上完成, 频率测试范围 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz, 施加的交流信号振幅为 5 mV. 电极极化电位的改变通过电位阶跃的方法实现, 在进行阻抗测试前, 电极在极化电位平衡 2 h.

2 结果与讨论

2.1 尖晶石 LiMn_2O_4 材料的表征

图 1 为所合成尖晶石 LiMn_2O_4 的 XRD 图谱与标准图谱(JCPDS)的对比. 可以明显观察到 8 个特征峰, 与尖晶石 LiMn_2O_4 标准衍射图相吻合, 无其它杂质峰存在, 显示合成产物都是纯相结构.

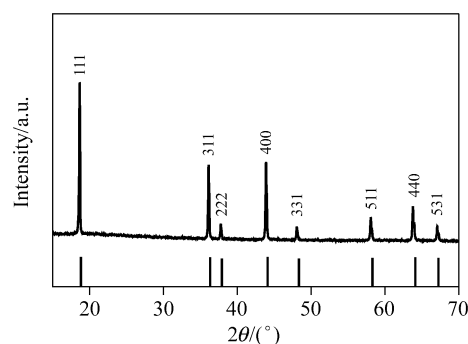


图 1 所合成尖晶石 LiMn_2O_4 的 XRD 图谱与标准图谱对比
Figure 1 Comparison of XRD pattern of the spinel LiMn_2O_4 prepared by sol-gel method and JCPDS standard of spinel LiMn_2O_4

图 2 为尖晶石 LiMn_2O_4 的 SEM 图, 显示合成产物晶粒发育完整, 都形成了结晶完全、形状规则、具有比较完美晶型的晶格状态. 大部分颗粒粒径都在 $1 \sim 2\ \mu\text{m}$, 但也存在一部分粒径较小的颗粒.

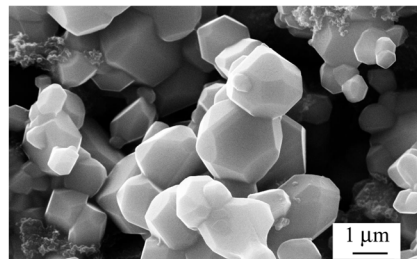


图 2 所合成尖晶石 LiMn_2O_4 的 SEM 图(放大 10000 倍)
Figure 2 SEM image of synthesized spinel LiMn_2O_4 , magnified by 10000 times

尖晶石 LiMn_2O_4 电极的充放电曲线和循环性能曲线如图 3. 充放电过程中出现明显的两个平台, 显示锂离子的脱出和嵌入是分两步进行的^[12,13], 测得初始放电

比容量约为 110 mAh/g, 20 周后其放电比容量为初始放电容量的 75%, 与文献报道的结果相近^[14].

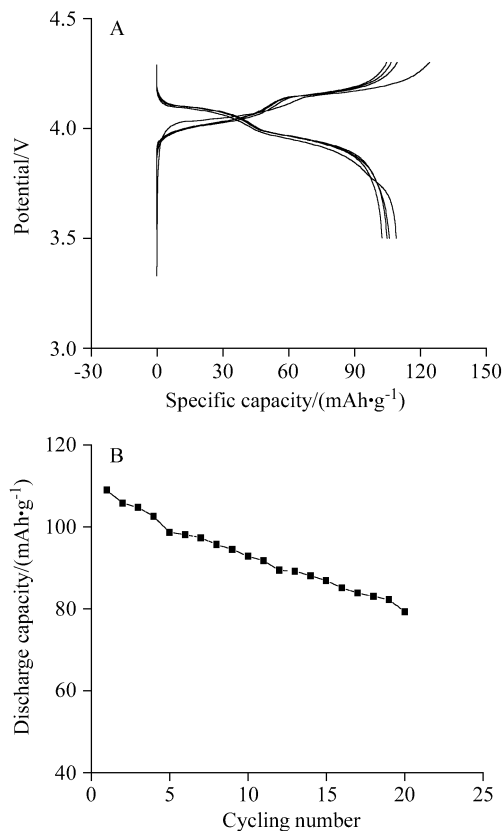


图 3 尖晶石 LiMn_2O_4 电极的充放电曲线(A)和循环性能曲线(B)

Figure 3 Charge-discharge curves (A) and cycling property (B) of the synthesized spinel LiMn_2O_4

2.2 尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次充放电过程中的 EIS 谱基本特征

图 4 为尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次充电过程中, 电极极化电位在 3.75 至 3.95 V 之间 EIS 谱随电极极化电位的变化. 可以观察到, 3.75 V 时的 EIS 谱特征由高频区域一个压扁拉长的半圆(HFA)、中频区域的一段圆弧(MFA: Middle frequency arc)和低频区域的斜线三部分组成. 随着电极极化电位的升高, MFA 的曲率半径不断减小, 至 3.875 V 时, 中频区域演变为一个完整的半圆. Aurbach 等^[15-17]认为, HFA 反映锂离子在 SEI 膜中的迁移; MFA 则与电荷传递过程有关; 低频区部分的斜线则反映了锂离子的固态扩散.

在电极极化电位进一步升高至 3.9 V 时, EIS 一个重要特征就是高频区域压扁拉长的半圆开始分裂为一个半圆和一段圆弧(分别称为 HFA1 和 HFA2); 至 3.925 V 时, EIS 由完全相互分离的四个部分组成, 即 HFA1 ($>10^3$ Hz), HFA2 ($10^3 \sim 10$ Hz), MFA (0.1 Hz)及低频区域的直线(<0.1 Hz); 3.95 V 时, HFA1 和 HFA2 又发生部分重叠, 至 3.975 V 时, HFA1 和 HFA2 又重新融合为一个拉

长压扁的半圆, 这一奇特的现象尚未见文献报道. 上述结果表明尖晶石 LiMn_2O_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, 在大多数情况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^[15-17]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. 我们在先前的研究中证实, 在 LiCoO_2 电极充放电过程中, EIS 谱的中高频区域半圆与 LiCoO_2 材料的电子电导率有关^[18]. 虽然尖晶石 LiMn_2O_4 与 LiCoO_2 具有不同的导电机制, 但它们都具有半导体性质, 而且在锂离子嵌脱过程中它们的电子电导率都会随电极极化电位升高或降低而可逆地增大和减小^[19]. 由此推测, HFA2 可能与尖晶石 LiMn_2O_4 材料电子电导率有关.

此外, 我们还观察到, 3.975 V 时 EIS 的一个重要特征是分别在 100 Hz 附近和 1 Hz 附近各存在一与感抗相关的半圆(分别为 HFIL: High frequency inductive loop 和 LFIL: Low frequency inductive loop), 如图 5 所示. 当电极极化电位升高到 4.0 V 时, HFIL 消失, 说明在充电过程中它更易于在低电位下形成. 随着电极极化电位进一步升高到 4.175 V LFIL 消失, 至 4.225 V 时中频区域半圆演变为一段弧线.

尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次放电过程中(如图 6 所示), 4.15 V 以上, EIS 谱的特征与充电过程中 4.225 V 以上时 EIS 的谱特征相似; 电极极化电位降低到 4.125 V 时, EIS 中出现 HFIL, 至 4.1 V 时 HFIL 消失. 随电极极化电位进一步降低, 4.025 V 时 EIS 中出现 LFIL, 至 3.9 V 时 LFIL 消失. 上述结果表明, 在尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次放电过程中, 可在不同的电位区域出现与感抗相关的半圆, 这与首次充电过程中 3.975 V 的 EIS 中存在两个与感抗相关的半圆一致, 表明 EIS 中的两个与感抗有关的半圆应归因于锂离子在尖晶石 LiMn_2O_4 材料中脱出和嵌入是分两步进行的. 3.9 V 以下, EIS 谱特征的变化规律与充电过程中随电极极化电位升高的变化规律基本相反, MFA 由一个完整的半圆逐渐变为一段圆弧.

2.3 等效电路的选取

根据本文实验结果, 我们提出尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次充放电过程中 EIS 等效电路如图 7 所示. 其中 R_s 代表欧姆电阻, R_{SEI} , R_e 和 R_{ct} 分别为 SEI 膜电阻、电子传输电阻和电荷传递电阻, 电感和与之对应的电阻分别用 L 和 R_L 表示, SEI 膜电容 C_{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_{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 ω 为角频率, j 为虚数单位 $\sqrt{-1}$. 当 $n=0$ 时, CPE 相

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.

拟合过程中根据 EIS 低频区域是否存在与扩散相关的斜线和与感抗相关的半圆, 通过添减 Q_D 和 R_L/L 等效

电路实现对不同电位下 EIS 的拟合. 图 7 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 8 所示. 可以看出, 实验数据曲线与拟合曲线实现较好重叠.

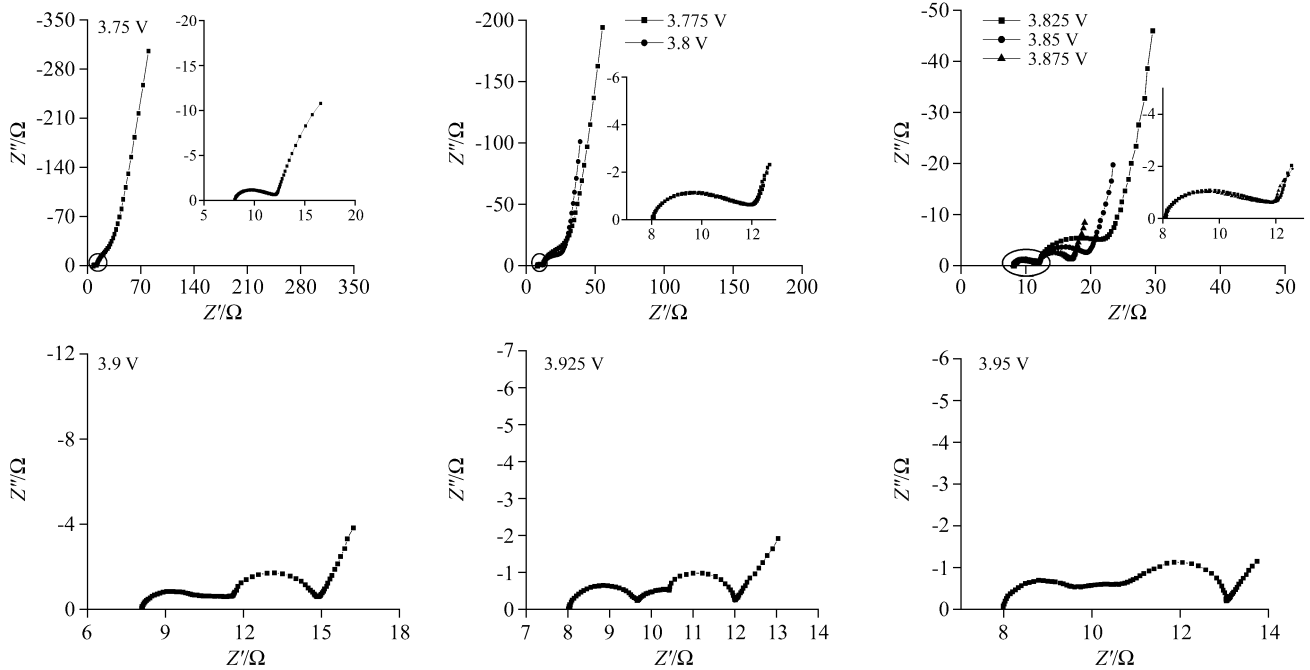


图 4 尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次充电过程中, EIS 在 3.75 至 3.95 V 之间的变化

Figure 4 Impedance spectra of the synthesized spinel LiMn_2O_4 electrode at various potentials from 3.75 to 3.95 V in first charge process

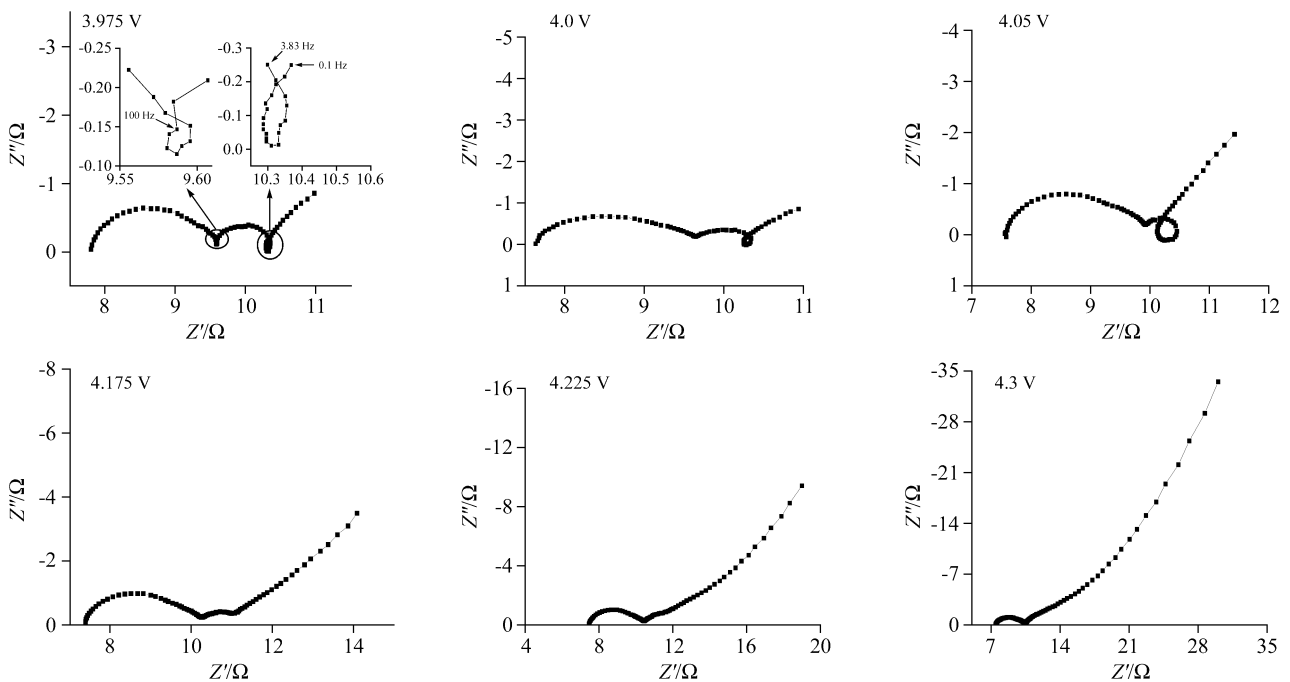


图 5 尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次充电过程中, EIS 在 3.975 至 4.3 V 之间的变化

Figure 5 Impedance spectra of the synthesized spinel LiMn_2O_4 electrode at various potentials from 3.975 to 4.3 V in first charge process

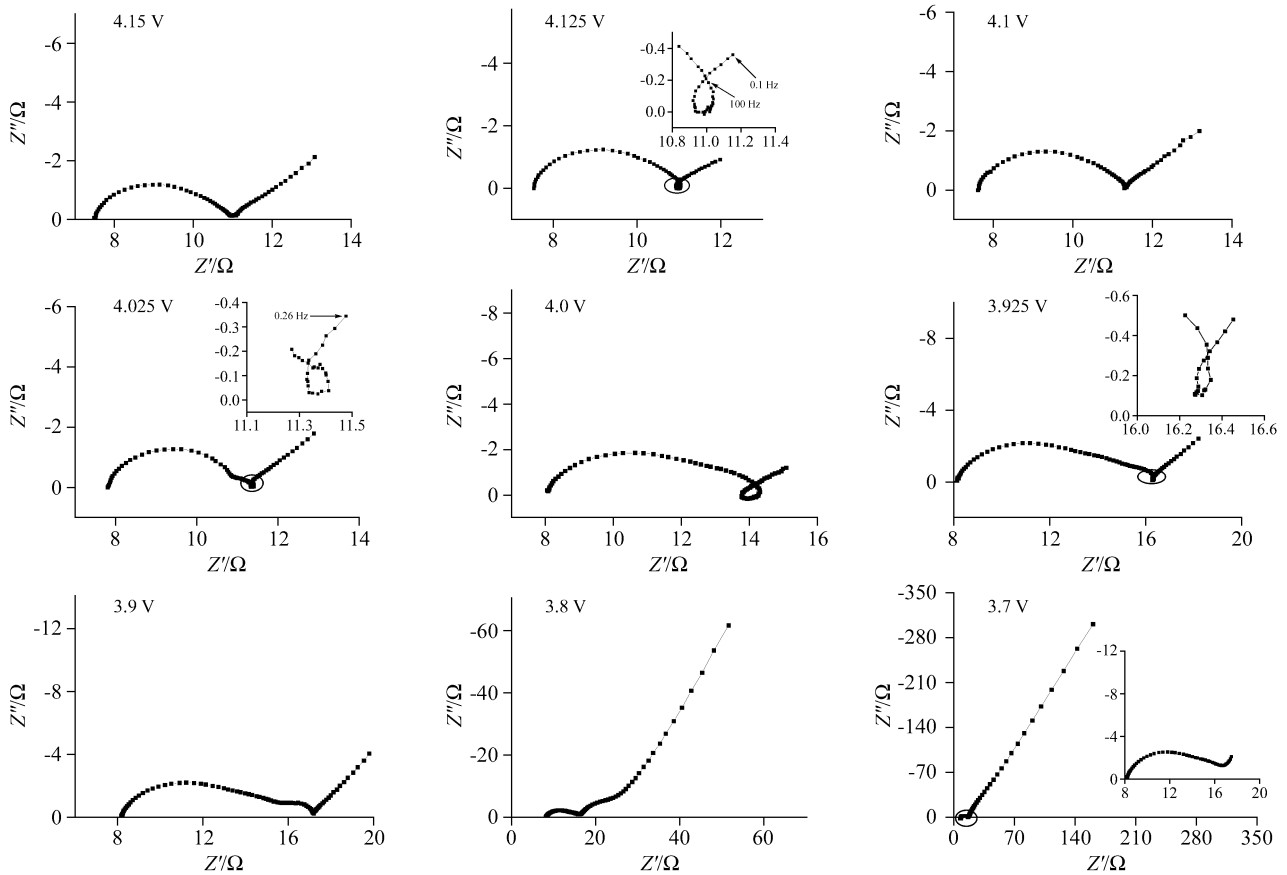


图 6 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次放电过程中 EIS 谱特征随电极电位的变化

Figure 6 Impedance spectra of the synthesized spinel LiMn_2O_4 electrode at various potentials from 4.3 to 3.7 V in first discharge process

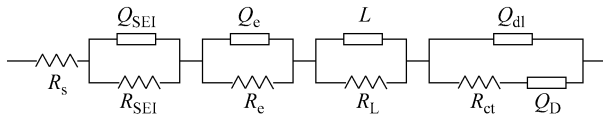


图 7 尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次充放电过程中 EIS 的等效电路
Figure 7 Equivalent circuit proposed for analysis of the synthesized spinel LiMn_2O_4 electrode in first charge-discharge cycle

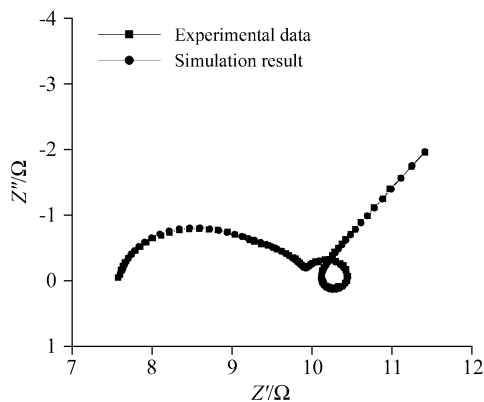


图 8 尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次充电过程中 4.05 V 时 EIS 实验数据与使用图 7 所示等效电路模拟结果的比较
Figure 8 A comparison of EIS experimental data at 4.05 V and simulation results using equivalent circuit of Figure 7

2.4 尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次充放电过程中 EIS 的等效电路分析

图 9 为尖晶石 LiMn_2O_4 电极在首次充放电过程中, R_{SEI} 随电极极化电位的变化。从图 9 可以看到, 在首次充电过程中和放电过程中 3.95 V 以上, R_{SEI} 基本不随电极极化电位变化, 表明 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, 充放电过程对其影响不大, 这与吕东生等^[1,3]采用粉末电极研究的结果相一致。3.975~3.95 V 之间 SEI 膜阻抗迅速增大, 3.95 V 以下 SEI 膜阻抗基本保持不变。从图 10 可以看到, 经历充放电循环后, 尖晶石 LiMn_2O_4 材料颗粒明显发生破裂, 由此推测 3.975~3.95 V 之间 SEI 膜阻抗迅速增大可能是由于锂离子嵌入过程中尖晶石 LiMn_2O_4 材料颗粒体积膨胀, 导致其破碎造成。

图 11 为尖晶石 LiMn_2O_4 电极在充放电过程中, R_c 随电极极化电位的变化。总体上 R_c 在充电过程中随电极极化电位的升高而减小, 在放电过程中随电极极化电位降低而增大, 这一结果与 Nishizawa 等^[19]采用电化学原位电导率测量的研究结果基本一致。尖晶石 LiMn_2O_4 是混合价态化合物($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), 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^[20~22],

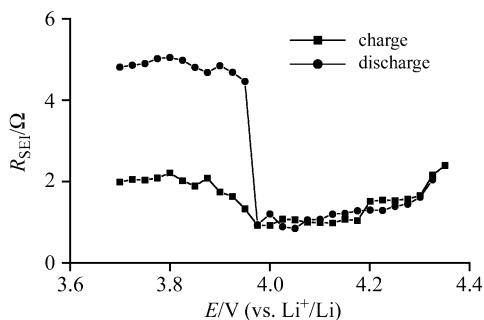


图 9 尖晶石 LiMn_2O_4 电极在首次充放电过程中, R_{SEI} 随电极电位的变化

Figure 9 Variations of R_{SEI} with electrode potentials for the spinel LiMn_2O_4 electrode in first charge-discharge cycle

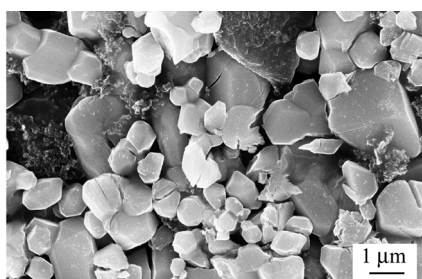


图 10 充放电循环后尖晶石 LiMn_2O_4 电极的 SEM 图(放大 10000 倍)

Figure 10 SEM image of the synthesized spinel LiMn_2O_4 electrode after first charge-discharge cycle, magnified by 10000 times

因此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,锂离子的脱出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。实验中测量到的电子电导率的变化即是上述两种相反效应的加和。锂离子在脱出过程中,电子电导率随电极极化电位的升高而增大(即 R_e 随电极极化电位的升高而减小),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。上述结果进一步证实 HFA2 是与尖晶石 LiMn_2O_4 材料电子电导率有关的半圆。

图 12 为尖晶石 LiMn_2O_4 电极在充放电过程中, R_{ct} 随电极极化电位的变化。如果假定不存在嵌入电极的锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互作用, R_{ct} 与嵌锂度 x 具有如下关系^[23],

$$R_{\text{ct}} = \frac{1}{fFAk_s x^{0.5}(1-x)^{0.5}} \quad (2)$$

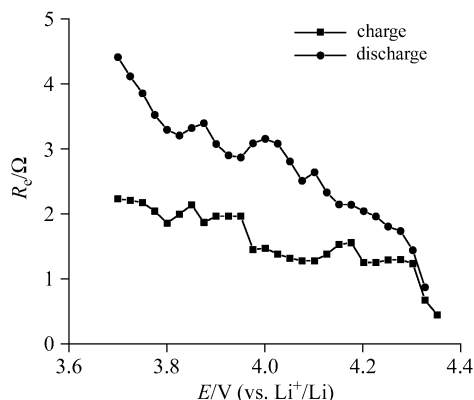


图 11 尖晶石 LiMn_2O_4 电极在充放电过程中, R_e 随电极极化电位的变化

Figure 11 Variations of R_e with electrode potentials for the spinel LiMn_2O_4 electrode in first charge-discharge cycle

其中 $f=F/RT$ (式中 F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 为热力学温度), k_s 为标准速率交换常数, A 为具有电活性的电极表面积。(2)式预示,当 $x \rightarrow 0$ 或 1 时, R_{ct} 快速增大,当 $x \rightarrow 0.5$ 时, R_{ct} 减小,即在充放电过程中 R_{ct} 随电极极化电位升高或降低表现为先减小后增大。可以看出,尖晶石 LiMn_2O_4 正极在充放电过程中, R_{ct} 随电极极化电位的变化均与(2)式基本符合,证实 MFA 是与电荷传递过程相关的半圆。3.9~4.1 V 之间 R_{ct} 随电极极化电位几乎不变,可能是由于存在嵌入电极的锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互作用的缘故。

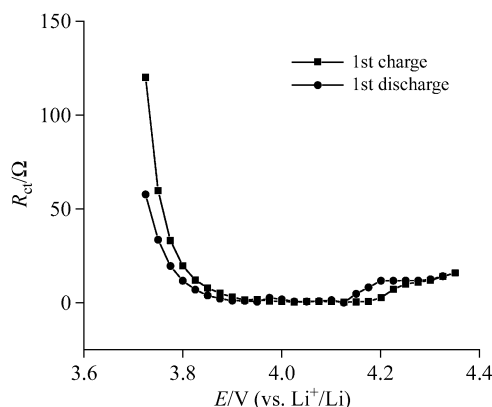


图 12 尖晶石 LiMn_2O_4 电极在充放电过程中, R_{ct} 随电极极化电位的变化

Figure 12 Variations of R_{ct} with electrode potentials for the spinel LiMn_2O_4 electrode in first charge-discharge cycle

2.5 感抗产生机制的分析

电感通常定义为当流经电路中的电流发生改变时,便会在这一电路中产生感应电动势阻止电流的变化,因此对与感抗相关半圆的合理解释应该是由锂离子脱出而产生的感应电动势引起的。我们在前期的研究中^[24]提出在 Li/LiCoO_2 电池体系中,感抗(IL)是由于锂离子的

脱出而产生的感应电动势引起的. 它产生的原因可能是由于电极的导电不均匀性引起锂离子脱出过程中的不平衡性, 导致不同 LiCoO_2 颗粒之间锂离子的脱出量不同, 产生被 SEI 膜分隔的富锂和贫锂区域, 从而在被 SEI 膜分隔的 LiCoO_2 和 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 0.5$) 之间形成局域浓差电池. 因为 SEI 膜并不是完美无缺的, 在锂离子脱出过程中, 上述局域浓差电池中的两电极间就会有局域电流通过, 从而产生电场对抗锂离子脱出产生的电场. 因此上述局域浓差电池在 LiCoO_2 电极充电过程中产生阻止锂离子从 LiCoO_2 电极中脱出的感应电流, 这种情况符合感抗产生的条件. 从图 5 至 6 中, 可以看到在 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中, 与在 Li/LiCoO_2 电池体系中一致, IL 同样出现在发生部分锂离子脱出的电位区域, 当尖晶石 LiMn_2O_4 的锂离子接近完全脱出或完全嵌入时, IL 消失. 此外, 我们还观察到在第二周充放电循环过程中感抗几乎完全消失(实验结果未在本文给出). 上述结果表明, 在 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中, 感抗产生的机制与在 Li/LiCoO_2 电池体系中类似, 也是由于存在局域浓差电池引起的. 然而与在 Li/LiCoO_2 电池体系中不同的是, 我们发现在尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次放电过程中, 会在两个不同的电位区域同时出现 IL, 而且在首次充电过程中至 3.975 V 时, Nyquist 图中同时存在两个 IL. 这些结果表明在 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中存在两种不同的感抗产生机制, 即存在两种不同的局域浓差电池. 与在 LiCoO_2 正极中锂离子的嵌脱过程不同, 在尖晶石 LiMn_2O_4 正极中锂离子的脱出和嵌入是分两步进行的, 锂离子先占据其中一半的 $8a$ 位置(四面体 $8a$ 位置), 而后随电位的升高再占据其它需要更高活化能的位置. 因此可以推测, 在 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中存在两种不同的局域浓差电池是由于锂离子的脱出和嵌入分两步进行造成的, 从而这两种局域浓差电池可分别表示为 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, 它们在 Nyquist 图存在的频率范围不同, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池所产生的 IL 一般出现在中高频区域(100 Hz 附近), $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池所产生的 IL 一般出现在中低频区域(1 Hz 附近). 图 13 和图 14 中分别给出了这两种局域浓差电池模型的示意图. 在尖晶石 LiMn_2O_4 电极充放电过程中, 伴随锂离子的嵌入 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池会不断地渗漏电流, 直至一半的锂离子完全嵌入(对应于 $[\text{Mn}_2\text{O}_4]^-$ 全部转变为 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$), 即尖晶石 LiMn_2O_4 正极内部不再存在锂离子的浓差极化; 随着电极极化电位的进一步降低, 伴随着另一半锂离子的嵌入 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池会开始不断地渗漏电流, 直至另一半的锂离子完全嵌入(对应于 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 全部转变为 LiMn_2O_4), 感

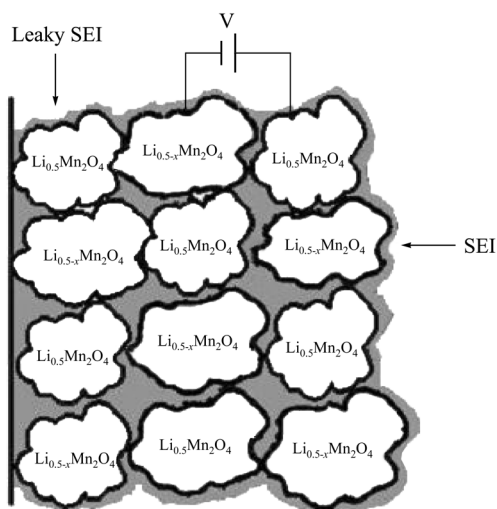


图 13 尖晶石 LiMn_2O_4 电极在首次充放电过程中, $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池模型示意图

Figure 13 Schematic presentation of model for the $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ concentration cell of the spinel LiMn_2O_4 electrode in first charge-discharge cycle

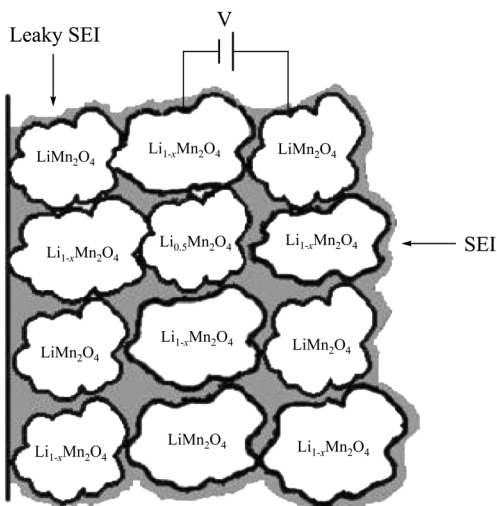


图 14 尖晶石 LiMn_2O_4 电极在首次充放电过程中, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池模型示意图

Figure 14 Schematic presentation of model for the $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ concentration cell of the spinel LiMn_2O_4 electrode in first charge-discharge cycle

抗消失; 锂离子的脱出过程正好与上述过程相反. 可以推测, 在某些特定的条件下, 即当锂离子脱出过程极度不平衡时, 上述两种局域浓差电池可能同时存在, 即尖晶石 LiMn_2O_4 电极首次充电过程中 3.975 V 时所出现的情况. 如前所述, 尖晶石 LiMn_2O_4 充电过程中, 锂离子的第二步嵌入或脱出过程需要较大的活化能, 因此在 LiMn_2O_4 电极首次充电过程中 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池应更易于出现. 这与本文的实验结果也是基本

上相符的(图 4 和 5). 综上所述, 我们提出 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中在两个不同的电位区域同时出现 IL, 是由于存在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 两种局域浓差电池, 能够很好地解释本文中观察到的实验现象.

2.6 关于嵌锂过程物理机制的讨论

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. 因此正常的充放电过程, 需要锂离子、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^[25]. 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; 因此在锂离子嵌入正极活性材料过程中, 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.

根据吸附原子模型^[26], 锂离子在活性材料中的嵌入脱出主要包括以下过程: 首先锂离子从电解液中扩散迁移通过覆盖在活性材料表面的 SEI 膜, 此过程可用一个 $R_{\text{SEI}}/C_{\text{SEI}}$ 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; 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, 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, 它反映了电子在活性材料颗粒中传输过程的难易. 其次锂离子在活性材料中扩散迁移至嵌锂位, 并成为活性材料晶格的一部分, 这一过程称为电荷传递过程, 可用一个 $R_{\text{ct}}/C_{\text{dl}}$ 并联电路表示. R_{ct} 即为电荷传递电阻或称之为电化学反应电阻, C_{dl} 为双电层电容. 最后锂离子和电子共同扩散至活性材料内部. 为了更好地理解上述过程, 在图 15 给出了嵌锂过程物理机制的模型示意图. 与文献中已有的嵌锂过程物理机制的模型相比^[27,28], 这一模型充分考虑了导电剂对嵌锂过程的影响, 即电子传输过程对嵌锂过程的影响. 从图 15 可以看出, 由于 SEI 膜对电子是绝缘的, 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正极活性材料中的嵌脱过程中, 电子的传输过程将是关键步骤之一.

从以上讨论可以得出, 对石墨负极而言, 其活性材料为电子的良导体, R_e 很小, 因而其 EIS 中不存在与 R_e/C_e 并联电路相关的半圆, 此时 EIS 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

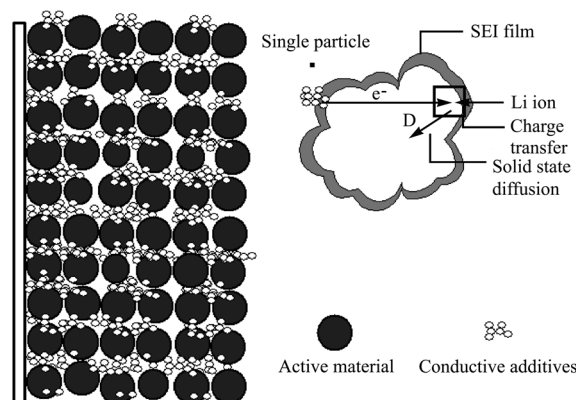


图 15 嵌锂过程物理机制的模型示意图

Figure 15 Schematic presentation of model for the physical mechanism of lithium insertion and deinsertion

态扩散过程的斜线三部分组成. 对 LiCoO_2 和尖晶石 LiMn_2O_4 而言, 由于它们电子电导率较小, 即 R_e 较大, 因而 EIS 中还应包含与 R_e/C_e 并联电路相关的半圆, 所以 EIS 应由与 $R_{\text{SEI}}/C_{\text{SEI}}$ 并联电路、 $R_{\text{ct}}/C_{\text{dl}}$ 并联电路和 R_e/C_e 并联电路相关的三个半圆以及反映锂离子固态扩散过程的斜线四部分组成. 对于两个特定的相互接触的活性材料颗粒而言, 在电极制备过程中, 如果活性材料没有和导电剂均匀地混合或活性材料粒径差别很大, 都会导致它们具有不同的 R_e , 从而导致锂离子嵌入或脱出过程的不均匀性, 致使两个颗粒之间的嵌锂度不同, 在电极中形成贫锂和富锂的颗粒, 进而产生感抗. 本文的研究结果充分验证了上述分析.

根据上述嵌锂过程物理机制的模型可以得出, 相对于尖晶石 LiMn_2O_4 而言, LiCoO_2 作为锂离子电池的正极材料具有更大的优越性. 因为与 LiMn_2O_4 为 n 型半导体材料不同, LiCoO_2 为 p 型半导体, 主要依靠空穴导电^[29,30]. 因而在锂离子脱出过程中 R_e 单调减小, 而且几乎不受充放电循环过程中晶格收缩和膨胀的影响, 只与嵌锂度有关, 从而保证了电子有效传输. 而尖晶石 LiMn_2O_4 为 n 型半导体, 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^[20-22]. 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). 由于在锂离子脱出过程中, 载流子的量不可避免减小, 因而 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 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, 同时可能也是尖晶石 LiMn_2O_4 和 LiCoO_2 电化学性能存在较大差别的重要原因. 从以上讨论还可以得出, 优良的锂离子电池正极材料应为 p 型半导体而不是 n 型半导体, 因而在

新型正极材料的研发中, 我们应以开发 p 型半导体电极材料为主, 或通过掺杂、改性等手段将 n 型半导体材料转变为 P 型半导体材料。

3 结论

运用 EIS 研究了尖晶石 LiMn_2O_4 电极的首次充放电过程. 发现 EIS 的高频区域拉长压扁的半圆是由两个半圆相互重叠而成的, 将其分别归属于与锂离子通过 SEI 膜的迁移和与尖晶石 LiMn_2O_4 材料的电子电导率相关的半圆. EIS 的等效电路分析结果表明, 尖晶石 LiMn_2O_4 电极的首次充放电过程中, 3.975~3.95 V 之间 SEI 膜阻抗迅速增大, 可能是由于锂离子嵌入过程中, 尖晶石 LiMn_2O_4 材料颗粒体积膨胀, 导致其破碎造成的; R_c 在充电过程中随电极极化电位的升高而减小, 在放电过程中随电极极化电位降低而增大, 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更显著. 根据实验结果提出了在 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中存在导致产生感抗的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 两种局域浓差电池模型和嵌锂物理机制, 很好地解释了所获得的实验结果。

References

- Lü, D.; Li, W. *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.
- Lu, D.; Li, W.; Zuo, X.; Yuan, Z.; Huang, Q. *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.
- Tamura, K.; Horiba, T. *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 156.
- Iwahori, T.; Ozaki, Y.; Funahashi, A.; Momose, H.; Mitsushishi, I.; Shiraga, S.; Yoshitake, S.; Awata, H. *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 872.
- Horiba, T.; Hironaka, K.; Matsumura, T.; Kai, T.; Koseki, M.; Muranaka, Y. *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 719.
- Zhuang, Q. C.; Tian, L. L.; Wei, G. Z.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *Chin. Sci. Bull.* **2009**, *54*, 1233 (in Chinese). (庄全超, 田雷雷, 魏国祯, 董全峰, 孙世刚, 科学通报, **2009**, *54*, 1233.)
- Zhuang, Q. C.; Chen, Z. F.; Dong, Q. F.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2005**, *26*, 2073 (in Chinese). (庄全超, 陈作锋, 董全峰, 周志友, 孙世刚, 高等学校化学学报, **2005**, *26*, 2073.)
- Zhuang, Q. C.; Wei, G. Z.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **2009**, *25*, 406 (in Chinese). (庄全超, 魏国祯, 董全峰, 孙世刚, 物理化学学报, **2009**, *25*, 406.)
- Eriksson, T.; Hjelm, A. K.; Lindbergh, G.; Gustafssona, T. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1164.
- Liu, W.; Farrington, G. C. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 879.
- Shin, Y.; Manthiram, A. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A204.
- 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.
- Zhuang, Q. C.; Xu, J. M.; Fan, X. Y.; Jiang, Y. X.; Dong, Q. F.; Huang, L.; Sun, S. G. *Chin. Sci. Bull.* **2007**, *52*, 147 (in Chinese). (庄全超, 许金梅, 樊小勇, 姜艳霞, 董全峰, 黄令, 孙世刚, 科学通报, **2007**, *52*, 147.)
- Nishizawa, M.; Ise, T.; Koshika, H.; Itoh, T.; Uchida, I. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1367.
- Pistoia, G.; Zane, D.; Zhang, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142(8)*, 2551.
- Marzec, J.; Świerczek, K.; Przewoźnik, J.; Molenda, J.; Simon, D. R.; Kelder, E. M.; Schoonman, J. *Solid State Ionics* **2002**, *146*, 225.
- Pistoia, G.; Zane, D.; Zhang, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2551.
- Levi, M. D.; Gamosky, K.; Aurbach, D. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1781.
- Zhuang, Q. C.; Xu, J. M.; Fan, X. Y.; Wei, G. Z.; Dong, Q. F.; Jiang, Y. X.; Huang, L.; Sun, S. G. *Sci. China, Ser. B* **2007**, *50*, 776.
- Whittingham, M. S. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271.
- Bruce, P. G.; Saidi, M. Y. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *322*, 93.
- Barsoukov, E. In *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Eds.: Barsoukov, E.; Macdonald, J. R., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2005**, p. 445.
- Barsoukov, E.; Kim, D. H.; Lee, H.-S.; Lee, H.; Yakovleva, M.; Gao, Y.; Engel, J. F. *Solid State Ionics* **2003**, *161*, 19.
- Julien, C. M. *Mater. Sci. Eng. R* **2003**, *40*, 47.
- Marianetti, C. A. *Ph.D. Dissertation*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, **2004**, pp. 51~83.

(A0809243 Cheng, B.; Zheng, G.)