

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 电解液组成对尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中锂离子嵌脱过程的影响

邱祥云<sup>1</sup> 庄全超<sup>1,\*</sup> 王红明<sup>1</sup> 崔永丽<sup>1</sup> 方亮<sup>1</sup> 孙世刚<sup>2,\*</sup>

(<sup>1</sup> 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116; <sup>2</sup> 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 运用电化学阻抗谱(EIS)研究了尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ (碳酸乙烯酯):DEC(碳酸二乙酯):DMC(碳酸二甲酯),  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$ (碳酸甲乙酯)和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  三种不同电解液中,  $-20 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内的阻抗谱特征随温度的变化。研究表明, 温度强烈影响尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极的阻抗谱特征, 而电解液组成对尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极阻抗谱特征的影响较小, 但电解液组成对锂离子在尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极中嵌入脱出过程相关动力学参数影响较大。测得尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在上述三种电解液中, 锂离子迁移通过固体电解质相界面(SEI)膜的离子跳跃能垒平均值分别为 7.60、16.40 和 18.40  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 电子电导率的热激活能平均值分别为 44.77、35.47 和 68.06  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 嵌入反应活化能平均值分别为 52.19、46.19 和 69.86  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**关键词:** 锂离子电池; 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; 固体电解质相界面膜; 电子电阻; 电荷传递电阻  
中图分类号: O646

## Influence of Electrolyte Composition on the Intercalation-Deintercalation Process of Lithium Ion in Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

QIU Xiang-Yun<sup>1</sup> ZHUANG Quan-Chao<sup>1,\*</sup> WANG Hong-Ming<sup>1</sup> CUI Yong-Li<sup>1</sup>  
FANG Liang<sup>1</sup> SUN Shi-Gang<sup>2,\*</sup>

(<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu Province, P. R. China; <sup>2</sup>State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

**Abstract:** Variations in the impedance spectra of the commercially available spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode from  $-20$  to  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$  (ethylene carbonate):DEC (diethyl carbonate):DMC (dimethyl carbonate),  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$  (ethyl methyl carbonate) and  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  electrolyte solutions. We found that the impedance spectral characteristics of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode was strongly influenced by temperature and only slightly influenced by the electrolyte composition. However, the electronic resistance and the resistance of the SEI film as well as the charge transfer reaction resistance of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode were strongly influenced by the electrolyte composition. In  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ ,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$  and  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  electrolyte solutions, the energy barriers for the ion jump relating to the migration of lithium ions through the solid electrolyte interphase (SEI) film of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode were determined to be 7.60, 16.40, and 18.40  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The thermal active energies of the electronic conductivities were 44.77, 35.47, and 68.06  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and the intercalation-deintercalation reaction active energies were 52.19, 46.19, and 69.86  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectively.

Received: October 29, 2009; Revised: February 19, 2010; Published on Web: April 20, 2010.

\*Corresponding authors. Email: zhuangquanchao@126.com, sgsun@xmu.edu.cn; Tel: +86-13605215324.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB220102), Youth Science Fund of China University of Mining and Technology (ON080282) and Science and Technology "Climbing" Program of China University of Mining and Technology (ON090237). 国家重点基础研究发展规划(973)(2009CB220102)、中国矿业大学青年科技基金(ON080282)和中国矿业大学科技攀登计划(ON090237)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

**Key Words :** Lithium-ion battery; Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; Solid electrolyte interphase film; Electronic resistance; Charge transfer reaction resistance

锂离子电池是指分别用两个能可逆地嵌入和脱出锂离子的嵌入化合物(简称嵌合物)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<sup>[1]</sup>.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.这种反应进行时在电极/电解液界面上发生的不是电子的传递,而是离子的迁越,并且与经典电化学体系中电化学反应过程中电极材料的组成和性质不发生变化不同,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.电化学阻抗谱(EIS)是研究电化学嵌入反应的有力工具,它能够根据电化学嵌入反应中每一步骤弛豫时间常数的不同,而在较宽频率范围内表征电化学嵌入反应中的每一步骤.在过去的10多年里,EIS被广泛地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<sup>[2-6]</sup>.在前期的研究工作中<sup>[7]</sup>,我们在自制三电极玻璃电解池中运用EIS研究了尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极在三电极玻璃电解池中的首次充放电过程,发现EIS谱高频区域拉长压扁的半圆是由两个半圆相互重叠而成的,它包含着两个时间常数,在一定条件下,能够观察到它们相互分离和融合的过程.阻抗谱的定量分析表明,上述两个半圆应分别归属于锂离子通过固体电解液相界面(SEI)膜的迁移和电子在电极材料中的传输过程.在此基础上,我们提出了一个新的嵌锂物理机制的模型,能够很好地解释实验中获得的结果.

为了深入认识上述现象,进一步阐明锂离子在尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极中的嵌入脱出机制.在本文中,我们运用EIS研究了在 $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ 范围内,尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -碳酸乙烯酯(EC):碳酸二乙酯(DEC):碳酸二甲酯(DMC)、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DEC:碳酸甲乙酯(EMC)和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DMC电解液中阻抗谱特征随温度升高发生的变化,选取适当的等效电路拟合了实验所得的EIS数据,分析了锂离子嵌入脱出过程中SEI膜阻抗、电子电阻和电荷传递电阻随温度的变化,并测定了相关的动力学参数.

## 1 实验部分

实验在2032扣式电池中完成,金属锂片作为对电极,尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极按80%(w,下同)的活性材料(东莞新能源科技有限公司提供),5%的聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)粘合剂(Kynar HSV 900, Elf-atochem, USA),2%的炭黑和13%的石墨(深圳贝特瑞新能源材料股份有限公司提供)组成.电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DEC:DMC(1:1:1,体积比,下同)、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DEC:EMC(1:1:1)和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DMC (1:1)(张家港国泰华荣化工新材料公司).

EIS测试在CHI660C电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上完成,测试频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz,交流信号振幅为5 mV.在进行阻抗测试前,首先对待测电池在常温下进行10周的充放电循环,充放电倍率为0.1C,电压范围为3.5~4.3 V,以确保在尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极表面形成稳定的SEI膜和降低金属锂负极对测试结果的影响;然后电极在待测极化电位下平衡1 h.实验中获得的阻抗数据用Zview软件进行拟合.

## 2 结果与讨论

### 2.1 充放电实验结果

图1为商品化尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DEC:DMC,  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DEC:EMC和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DMC三种电解液中前10周的充放电曲线.从图1可以看出,电解液组成对尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的充放电曲线影响较小,锂离子嵌入脱出电压范围为3.85~4.25 V,在上述三种不同电解液中充放电时均具有两个充放平台,显示锂离子的脱出和嵌入是分两步进行的<sup>[8-9]</sup>.

图2为商品化尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DEC:DMC,  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DEC:EMC和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DMC三种电解液中的循环性能曲线.图2结果显示,尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DEC:DMC和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DEC:EMC电解液中具有相近的循环性能,首次放电容量均超过 $108 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,100周后在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DEC:DMC电解液中放电容量保持率为92.4%,略高于在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ -EC:DEC:EMC电解液中

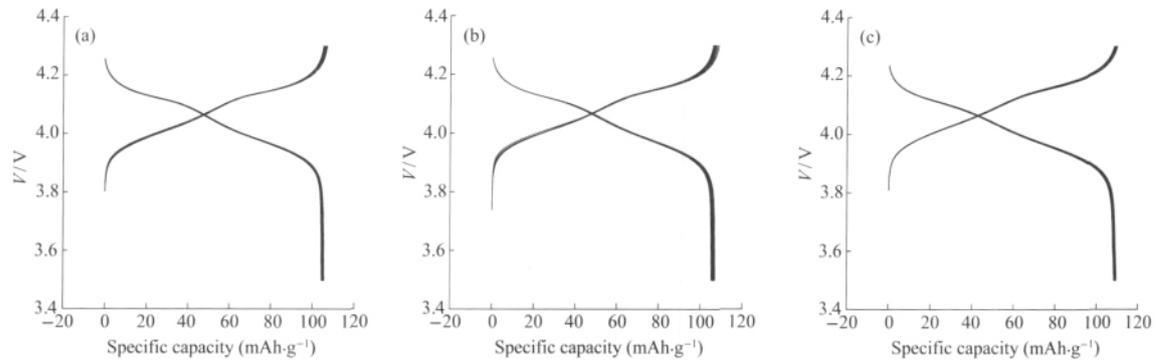


图1 商品化尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在三种电解液中的充放电曲线

Fig.1 Charge-discharge curves of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in three different electrolyte solutions

(a)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ , (b)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$ , (c)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$

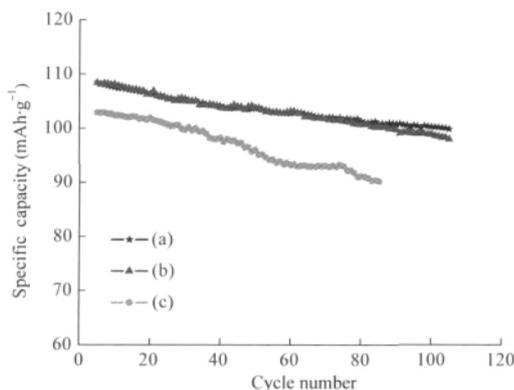


图2 商品化尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在三种电解液中的循环性能

Fig.2 Cycleability of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in three different electrolytes

(a)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ , (b)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$ , (c)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$

的放电容量保持率(91.1%). 而在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  首次放电容量约为  $103 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 85 周后的放电容量保持率为

87.5%, 均明显低于在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$  电解液中, 表明尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中显示出较差的电化学性能.

## 2.2 尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极在温度升高过程中的 EIS 谱基本特征

图3为尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ ,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  三种电解液中不同电极极化电位下 EIS 随温度升高发生的变化. 从图3(a)可以看出,  $4.07 \text{ V}$  时尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$  电解液中,  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  时 EIS 在整个测试频率范围内可分为四部分, 即高频区域、中高频区域和中频区域各存在一个半圆, 低频区域为一条斜线. 在温度升高的过程中, 中高频区域和中频区域的半圆逐渐相互融合, 至  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  时中高频区域和中频区域的半圆完全融合成为一个半圆. 从图3(b)中可以看出, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$  电解液中,  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  时 EIS 在整个测试频率范围内可分为四部分, 即高频区域、中高频区域和中频区域各存在一个半圆, 低频区域为一条斜线. 在温度升高的过程中, 中高频区域和中频区域的半圆逐渐相互融合, 至  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  时中高频区域和中频区域的半圆完全融合成为一个半圆. 从图3(c)中可以看出, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$  电解液中,  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  时 EIS 在整个测试频率范围内可分为四部分, 即高频区域、中高频区域和中频区域各存在一个半圆, 低频区域为一条斜线. 在温度升高的过程中, 中高频区域和中频区域的半圆逐渐相互融合, 至  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  时中高频区域和中频区域的半圆完全融合成为一个半圆.

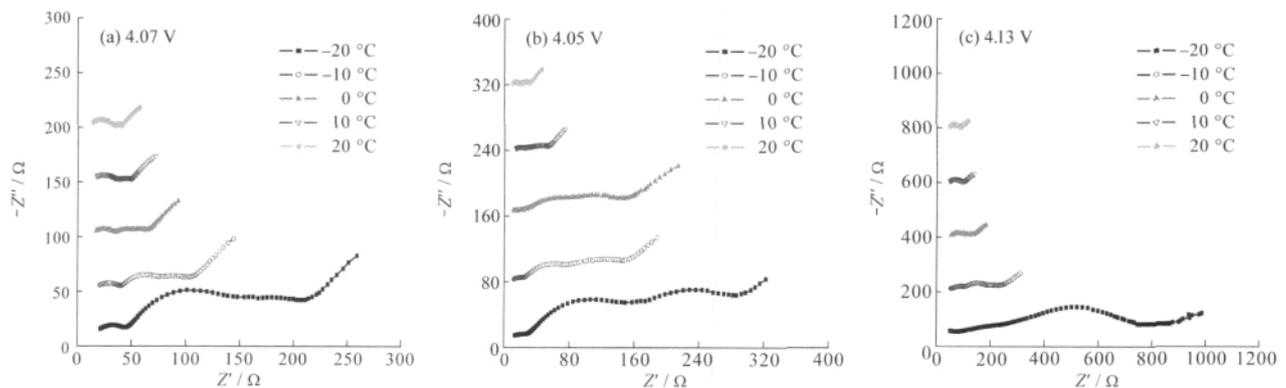


图3 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在不同电解液中 EIS 随温度升高的变化

Fig.3 Variation of electrochemical impedance spectra (EIS) of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode with temperature in different electrolyte solutions

(a)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ , (b)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$ , (c)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$

DEC:EMC 电解液中具有与在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DEC:DMC 电解液中相近的 EIS 谱特征及其随温度变化的规律. 从图 3(c)中可以看出, 与在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DEC:DMC 和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DEC:EMC 电解液中不同, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DMC 电解液中,  $-20^\circ\text{C}$  时 EIS 不仅阻抗值较大, 而且不存在明显相互分离的 3 个完整半圆, 随温度的升高, EIS 在整个测试频率范围内始终未出现明显相互分离的 3 个完整半圆. 我们推测这是由于在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DMC 电解液中由于 EC 含量较高, 导致电解液的电导率下降以及尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和电解液的过度反应在电极表面形成阻抗值较高的 SEI 膜, 进而导致尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DMC 电解液中呈现出较差的电化学性能. 我们在先前的研究工作指出<sup>[7]</sup>, 高频区域半圆与 SEI 膜有关, 中高频区域半圆与尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料的电子电导率有关, 中频区域半圆与电荷传递过程有关, 而低频区域的斜线则反映了锂离子的固态扩散过程. 其等效电路如图 4 所示,  $R_s$  代表欧姆电阻,  $R_{\text{SEI}}$ ,  $R_e$  和  $R_{ct}$  分别为 SEI 膜电阻、电子电阻和电荷传递电阻, SEI 膜电容  $C_{\text{SEI}}$ 、电子电阻相关电容  $C_e$ 、双电层电容  $C_{dl}$  以及扩散阻抗分别用恒相角元件(CPE)  $Q_{\text{SEI}}$ ,  $Q_e$ ,  $Q_{dl}$  和  $Q_D$  表示. CPE 的导纳响应表达式如下:

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

其中  $\omega^n$  为角频率,  $j = \sqrt{-1}$ . 当  $n=0$  时, CPE 相当于一个电阻; 当  $n=1$  时, CPE 相当于一个电容. 使用图 4 所示的等效电路对实验中获得 EIS 进行拟合.

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

根据 SEI 模型原理, 锂离子通过 SEI 膜迁移的

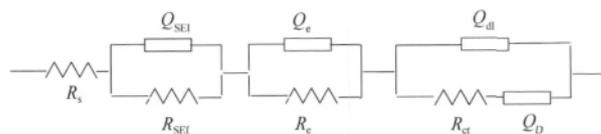


图 4 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极的 EIS 等效电路  
Fig.4 Equivalent circuits used for analysis of impedance spectra of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode

$R_s$ : ohm resistance;  $R_{\text{SEI}}$ : SEI film resistance;  $R_e$ : electronic resistance;  $R_{ct}$ : charge transfer resistance;  $Q_e$ : electronic resistance associated capacitance;  $Q_{dl}$ : double layer capacitance;  $Q_D$ : diffusion impedance;  $Q_{\text{SEI}}$ : SEI film capacitance

动力学过程可用表征离子在固体中迁移过程的等式(2)描述<sup>[10-12]</sup>.

$$i = 4z^2 F a c v \exp(-W/RT) \sinh(azFE/RT) \quad (2)$$

其中  $a$  为离子跳跃半距离,  $\nu$  为晶格振动频率,  $z$  是离子电荷, 对锂离子来说  $z=1$ ;  $W$  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,

$$\eta = \eta_{\text{SEI}} = El \quad (3)$$

其中  $\eta$  为过电位,  $l$  为 SEI 膜的厚度. 在低电场强度下, 即当施加的电压较小时, 对(2)式进行线性化可得,

$$i = (4z^2 F^2 a^2 c v / RT) \exp(-W/RT) \cdot \eta \quad (4)$$

从而, SEI 膜电阻  $R_{\text{SEI}}$  可表示为

$$R_{\text{SEI}} = (RT / 4z^2 F^2 a^2 c v) \exp(W/RT) \quad (5)$$

对(5)式进一步变换可得,

$$\ln R_{\text{SEI}} = \ln(RT / 4z^2 F^2 a^2 c v) + W/RT \quad (6)$$

从(6)式可以得到,  $\ln R_{\text{SEI}}$  随  $T^{-1}$  呈线性变化.

图 5 为尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DEC:DMC、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DEC:EMC 和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DMC 电解液中不同电压下  $\ln R_{\text{SEI}}$  随  $T^{-1}$  的变化. 从图 5(a)和 5(b)可以看出, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

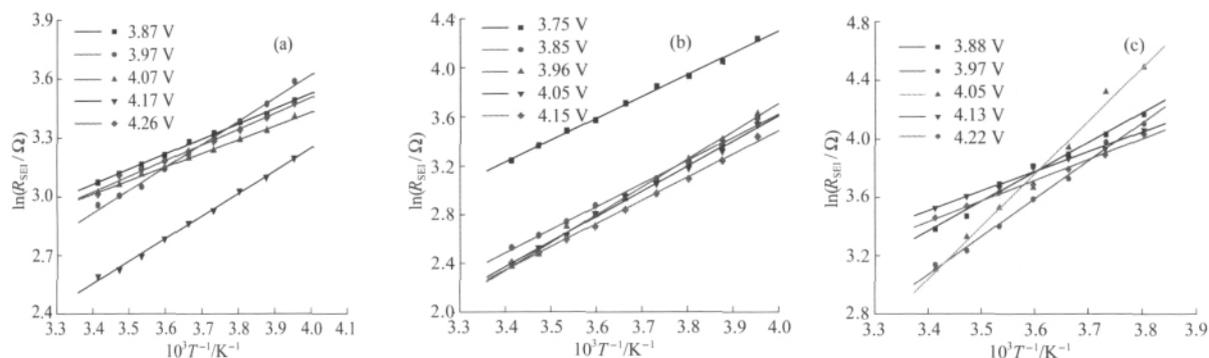


图 5 尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在不同电解液中表面 SEI 膜电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线  
Fig.5 Variations of the  $\ln R_{\text{SEI}}$  of pinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode with  $1/T$  in different electrolyte solutions  
(a)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DEC:DMC, (b)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DEC:EMC, (c)  $1 \text{ mol/L}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ :DMC

正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$  电解液中,  $-20 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内  $\ln R_{\text{SEI}}-T^{-1}$  呈较好线性变化关系. 从图5(c)可以看出, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中, 在  $-10 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内  $\ln R_{\text{SEI}}-T^{-1}$  同样呈较好线性变化关系, 但在  $-20$  和  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  下  $\ln R_{\text{SEI}}$  随温度的降低急剧增大, 与  $-10 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内  $\ln R_{\text{SEI}}$  的值不呈线性. 如前文所述, 我们推测这是由于  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中 EC 的含量较高, 在  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  以下电解液发生凝固造成的, 因而在图5(c)中只给出了  $-10 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内  $\ln R_{\text{SEI}}-T^{-1}$  的变化.

从图5的直线斜率计算得到, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$  中 3.87、3.97、4.07、4.17 和 4.26 V 时的  $W$  值分别为 6.39、9.61、5.74、9.70 和 6.54  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其平均值为  $7.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$  中 3.75、3.85、3.96、4.05 和 4.15 V 时的  $W$  值分别为 14.92、16.12、18.61、16.83 和 15.53  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其平均值为  $16.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中 3.88、3.97、4.05、4.13 和 4.22 V 时的  $W$  值分别为 16.95、21.59、30.34、11.3 和 11.82  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其平均值为  $18.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 上述结果表明, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$  电解液中,  $W$  的值随电极电位改变较小, 显示其表面 SEI 膜非常稳定, 电极电位的改变对其几乎没有影响; 但尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  中  $W$  的值随电极电位改变相对较大. 显示尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  中表面 SEI 膜的稳定性要劣于在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$

DEC:EMC 电解液中, 这与尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在此电解液中充放电性能较差是一致的. 此外, 对比尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在上述三种电解液中  $W$  的平均值可以得出, 在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中  $W$  的平均值也最大, 表明在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中锂离子通过 SEI 膜的迁移低温下对温度较为敏感, 这与  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液的低温性能较差也是一致的.

#### 2.4 温度对尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极电子电导的影响

电导率  $\sigma$  与温度的关系通常由 Arrhenius 方程给出:

$$\sigma = A \exp(-E_a/RT) \quad (7)$$

其中  $A$  为指前因子,  $E_a$  为热激活活化能. 电子电阻  $R_e$  与电导率  $\sigma$  有如下关系:

$$R_e = \frac{S}{\sigma L} \quad (8)$$

其中  $L$  为材料厚度,  $S$  为材料面积. 从而,

$$R_e = \frac{S}{AL} \exp(E_a/RT) \quad (9)$$

对(9)式进一步变换可得

$$\ln R_e = \ln\left(\frac{S}{AL}\right) + \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

从(10)式可以看出,  $\ln R_e$  随  $T^{-1}$  同样呈线性变化.

图6为尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中 5 个电压下  $\ln R_e$  随  $T^{-1}$  的变化. 由图6可以看出, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$  电解液中,  $-20 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内, 以及在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中  $-10 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内,  $\ln R_e-T^{-1}$  呈较好的线性变化关系.

从图6的直线斜率计算得到, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

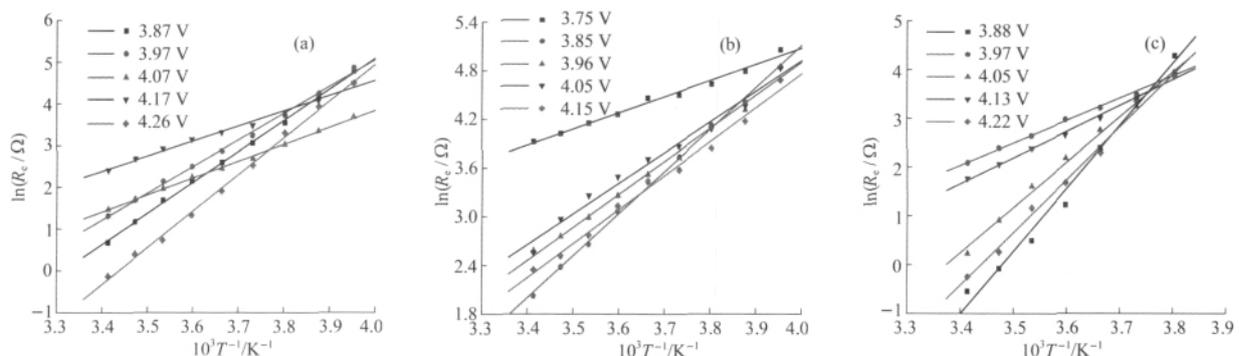


图6 尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在不同电解液中电子电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线

Fig.6 Variations of the  $\ln R_e$  of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode with  $1/T$  in different electrolyte solutions

(a)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ , (b)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$ , (c)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$

正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:DMC 中 3.87、3.97、4.07、4.17 和 4.26 V 时的  $E_a$  值分别为 64.47、51.89、33.55、29.18 和 71.02  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其平均值为 44.77  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC:EMC 电解液中 3.75、3.85、3.96、4.05 和 4.15 V 时的  $E_a$  值分别为 16.62、42.46、32.07、32.89 和 34.47  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其平均值为 35.47  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  LiPF<sub>6</sub>-EC:DMC 电解液中 3.88、3.97、4.05、4.13 和 4.22 V 时的  $E_a$  值分别为 96.77、38.46、77.15、41.83 和 86.10  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其平均值为 68.06  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 对比尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极在上述三种电解液中  $E_a$  的平均值, 可以得出 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料在不同电解液中电子电导率不同, 且  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  LiPF<sub>6</sub>-EC:DMC 电解液中具有最大的  $E_a$  平均值, 这与尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极在此电解液中充放电性能较差也是一致的.

## 2.5 温度对电荷传递过程的影响

锂离子在尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中的嵌脱过程可表示为



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  $c_{\text{Li}^+}$ , 这里  $c_T(1-x)$  表示尖晶石 Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 内待嵌入的自由位置,  $x$  为嵌锂度(the intercalation level),  $c_T$  为在尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中锂离子的最大嵌入浓度(单位  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). 反向反应(锂离子脱出反应)的速率正比于  $c_T x$ ,  $c_T x$  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<sup>[13-14]</sup>:

$$r_f = k_f c_T (1-x) c_{\text{Li}^+} \quad (12)$$

$$r_b = k_b c_T x \quad (13)$$

从而

$$i = r_f - r_b = n_e F c_T [k_f (1-x) c_{\text{Li}^+} - k_b x] \quad (14)$$

其中  $k_f$  和  $k_b$  分别为由化学因素决定的正向和反向反应的速率常数,  $n_e$  为反应中转移的电子数.

锂离子嵌入过程中由于与每个嵌入位置周围嵌基的相互作用, 两个临近的嵌入锂离子之间相互作用引起的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的摩尔嵌入自由能  $\Delta G_{\text{int}}$  的变化可表示为

$$\Delta G_{\text{int}} = b + gx \quad (15)$$

其中  $b$  和  $g$  分别为与每个嵌入位置周围嵌基的相互作用, 两个临近的嵌入锂离子之间相互作用有关的常数.

按照活化络合理论, 并考虑上述锂离子嵌入引

起的尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的摩尔嵌入自由能  $\Delta G_{\text{int}}$  的变化, 则  $k_f$  和  $k_b$  与电位的关系是

$$k_f = k_f^0 \exp\left[\frac{-\alpha(n_e F E' + \Delta G_{\text{int}})}{RT}\right] \quad (16)$$

$$k_b = k_b^0 \exp\left[\frac{-\alpha(n_e F E' + \Delta G_{\text{int}})}{RT}\right] \quad (17)$$

其中  $\alpha$  为电化学反应对称因子,  $E'$  为以零电荷电位为参考的电极电位的变化,  $k_b^0$  和  $k_f^0$  分别为零电荷电位时由化学因素决定的正向和反向反应的速率常数, 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:

$$k_f^0 = A_f \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{of}}}{RT}\right) \quad (18)$$

$$k_b^0 = A_b \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ob}}}{RT}\right) \quad (19)$$

其中  $A_f$  和  $A_b$  分别为正向和反向的指前因子,  $\Delta G_{\text{of}}$  和  $\Delta G_{\text{ob}}$  分别为零电荷电位时由化学因素决定的正向和反向反应的活化能.

由(16)和(17)式可得

$$i = n F c_T \left\{ k_f^0 (1-x) c_{\text{Li}^+} \exp\left[\frac{-\alpha(n_e F E' + \Delta G_{\text{int}})}{RT}\right] - k_b^0 x \exp\left[\frac{(1-\alpha)(n_e F E' + \Delta G_{\text{int}})}{RT}\right] \right\} \quad (20)$$

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

$$i_0 = n_e F c_T k_f^0 (1-x) c_{\text{Li}^+} \exp\left[\frac{-\alpha(n_e F E' + \Delta G_{\text{int}})}{RT}\right] = n_e F c_T k_b^0 x \exp\left[\frac{(1-\alpha)(n_e F E' + \Delta G_{\text{int}})}{RT}\right] \quad (21)$$

从而

$$i_0 = n_e F c_T k_0 (c_{\text{Li}^+})^{1-\alpha} (1-x)^{1-\alpha} x^\alpha \quad (22)$$

其中  $k_0$  为标准反应速率常数, 它与系统标准电极电位  $E_0$  有如下关系:

$$k_0 = k_f^0 \exp\left[\frac{-\alpha(n_e F E_0 + \Delta G_{\text{int}})}{RT}\right] = k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)(n_e F E_0 + \Delta G_{\text{int}})}{RT}\right] \quad (23)$$

电荷传递电阻定义为

$$R_{\text{ct}} = \frac{RT}{n_e F i_0} \quad (24)$$

从(20)和(22)式可得

$$R_{\text{ct}} = \frac{RT}{n_e^2 F^2 c_T k_0 (c_{\text{Li}^+})^{1-\alpha} (1-x)^{1-\alpha} x^\alpha} \quad (25)$$

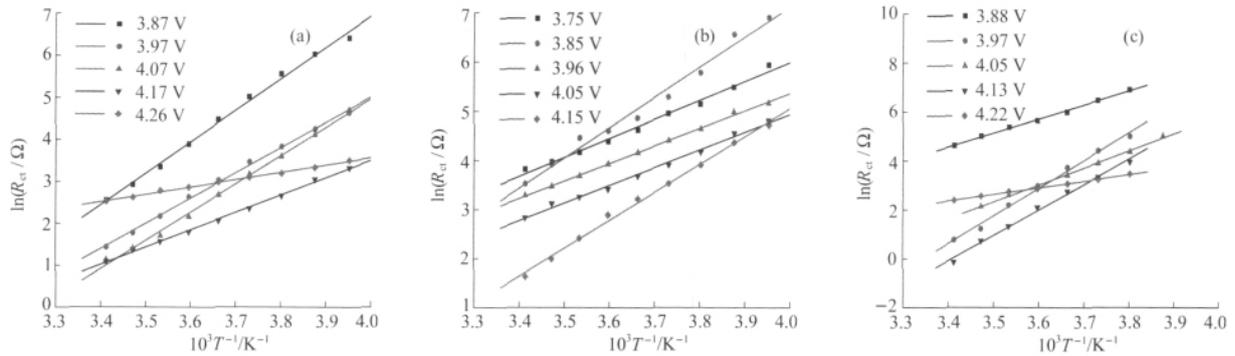


图7 尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在不同电解液中电荷传递电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线

Fig.7 Variations of the  $\ln R_{ct}$  of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode with  $1/T$  in different electrolyte solutions

(a)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ , (b)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$ , (c)  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$

从(18), (23)和(25)式可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n_e^2 F^2 c_T A_f (c_{Li^+})^{1-\alpha} (1-x)^{1-\alpha} x^\alpha} \exp\left[\frac{\Delta G_{or} + \alpha(n_e F E_0 + \Delta G_{int})}{RT}\right] \quad (26)$$

定义由于锂离子嵌入引起的嵌入反应活化能变化  $\Delta G$  为

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_{or} + \alpha(n_e F E_0 + \Delta G_{int}) \\ &= \Delta G_{or} + \alpha(n_e F E_0 + a + gx) \end{aligned} \quad (27)$$

将(27)式代入(26)式可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n_e^2 F^2 c_T A_f (c_{Li^+})^{1-\alpha} (1-x)^{1-\alpha} x^\alpha} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (28)$$

对(28)式进一步变换可得

$$\begin{aligned} \ln R_{ct} &= \ln \frac{R}{n_e^2 F^2 c_T A_f (c_{Li^+})^{1-\alpha} (1-x)^{1-\alpha} x^\alpha} + \\ &\quad \frac{\Delta G}{RT} - \ln \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (29)$$

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(29)式可变换为

$$\begin{aligned} \ln R_{ct} &= \ln \frac{R}{n_e^2 F^2 c_T A_f (c_{Li^+})^{1-\alpha} (1-x)^{1-\alpha} x^\alpha} + \\ &\quad \frac{\Delta G - R}{RT} + 1 \end{aligned} \quad (30)$$

从式(30)可以得到, 在恒定电极极化电位和相对较高的温度下, 即  $x$  保持不变和  $1/T$  很小时,  $\ln R_{ct}$  随  $T^{-1}$  也呈线性变化。

图7为尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ ,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$ ,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中5个电压下  $\ln R_{ct}$  随  $T^{-1}$  的变化。由图7可以看出, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中

$\text{DEC:EMC}$  电解液中  $-20 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内和在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中  $-10 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内  $\ln R_{ct} \sim T^{-1}$  均呈现较好的线性关系。从图7(a)和7(b)中的直线斜率计算得到, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$  电解液中 3.87、3.97、4.07、4.17 和 4.26 V 时的  $\Delta G$  分别为 72.42、58.94、64.36、41.98 和 23.24  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其平均值为 52.19  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$  电解液中 3.75、3.85、3.96、4.05 和 4.15 V 时的  $\Delta G$  分别为 40.37、56.62、39.04、38.61 和 56.31  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其平均值为 46.19  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中 3.88、3.97、4.05、4.13 和 4.22 V 时的  $\Delta G$  分别为 52.12、102.72、67.12、97.37 和 29.98  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其平均值为 69.86  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。上述结果显示, 在上述三种电解液中,  $\Delta G$  随电极电位的变化都是没有规律的, 这显然是由于电极电位的升高一方面会使  $n_e F E_0$  增大, 另一方面又会使  $gx$  减小引起的。尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在上述三种电解液中,  $\Delta G$  的平均值不同, 表明在上述三种电解液中由化学因素决定的反应活化能的不同, 这可能与锂离子在迁移通过 SEI 膜前, 由于电解液种类的不同, 锂离子去溶剂化所需能量不同有关<sup>[15]</sup>。此外, 尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中,  $\Delta G$  的平均值最大, 显示在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中电荷传递过程最为困难, 这与其在中尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极充放电性能较差也是一致的。

### 3 结论

运用 EIS 研究了尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ ,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}$ ,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$  电解液中  $-20 \sim$

20 °C范围内 EIS 谱特征随温度的变化. 研究结果表明, 温度强烈影响尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极的阻抗谱特征, 而电解液组成对尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极阻抗谱特征的影响较小, 但电解液组成对锂离子在尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极中嵌入脱出过程相关动力学参数的值影响较大. 测得尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极在上述三种电解液中, 锂离子迁移通过 SEI 膜的离子跳跃能垒平均值分别为 7.60、16.40 和 18.40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 电子电导率的热激活活化能平均值分别为 44.77、35.47 和 68.06  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 嵌入反应活化能平均值分别为 52.19、46.19 和 69.86  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

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

### References

- 1 Armand, M.; Tarascon, J. M. *Nature*, **2008**, **451**: 652
- 2 Lü, D. S.; Li, W. S. *Acta Chim. Sin.*, **2003**, **61**: 225 [吕东生, 李伟善. 化学学报, **2003**, **61**: 225]
- 3 Pollak, E.; Salitra, G.; Baranchugov, V.; Aurbach, D. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 11437
- 4 Lu, D.; Li, W.; Zuo, X.; Yuan, Z.; Huang, Q. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 12067
- 5 Broussely, M.; Biensan, P.; Simon, B. *Electrochim. Acta*, **1999**, **45**: 3
- 6 Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 4630
- 7 Zhuang, Q. C.; Wei, T.; Wei, G. Z.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *Acta Chim. Sin.*, **2009**, **67**: 2184 [庄全超, 魏涛, 魏国祯, 董全峰, 孙世刚. 化学学报, **2009**, **67**: 2184]
- 8 Eriksson, T.; Hjelm, A. K.; Lindbergh, G.; Gustafssona, T. *J. Electrochem Soc.*, **2002**, **149**: A1164
- 9 Liu, W.; Farrington, G. C. *J. Electrochem Soc.*, **1996**, **143**: 879
- 10 Peled, E. *J. Electrochem Soc.*, **1979**, **126**: 2047
- 11 Diggle, J. W.; Vijn, A. K. *Electrochemistry of metals and semiconductors: the application of solid state science to electrochemical phenomena*. New York: Marcel Dekker, 1973
- 12 Diggle, J. W.; Vijn, A. K. *The anodic behavior of metals and semiconductors series: oxides and oxide films*. New York: Marcel Dekker, 1976
- 13 Li, Y.; Wu, H. *Electrochim. Acta*, **1989**, **34**: 157
- 14 Barrel, G.; Diard, J. P.; Montella, C. *Electrochim. Acta*, **1984**, **29**: 39
- 15 Kobayashi, S.; Uchimoto, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 13322