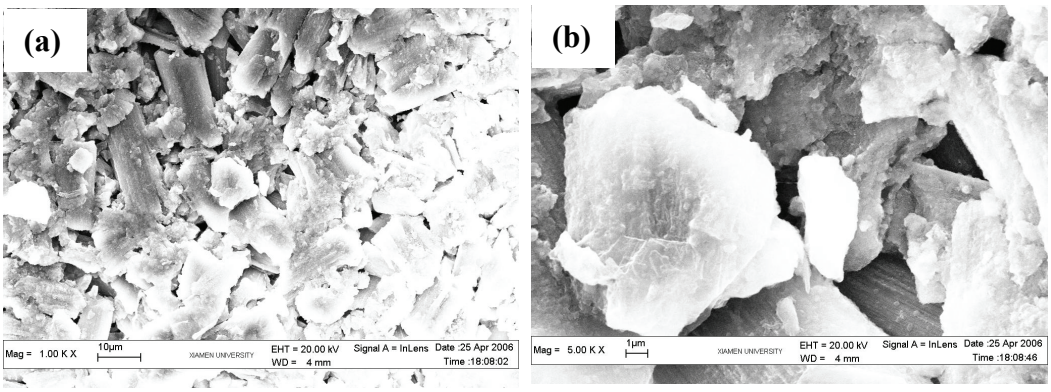

图 3-3 石墨负极在 1MLiPF$_6$-EC:DEC:DMC 电解液中经历电化学扫描循环后不同放大倍数的 SEM 图。(a) 1000 倍，（b）5000 倍

3.1.3 在扣式电池中首次阴极极化过程的 EIS 研究

图 3-4 为石墨负极首次阴极极化过程中 3.0、2.5、2.0、1.5 和 1.1 V 的 EIS 图。石墨负极在其开路电位 3.0 V 时的 Nyquist 图由两部分组成，即高频区域的一个半圆和低频区域的一段圆弧。随电极极化电位降低，1.5 V 以前，HFA 不断增大；随电位进一步降低至 1.1 V，基本保持不变。根据 Aurbach 等人的观点[24-29]，HFA 是由于 SEI 膜的存在导致的。如果我们认为 1.1 V 以前，Nyquist 图中存在的 HFA 是 SEI 膜存在引起的，那么则存在两个无法解释的问题：（1）根据上节 SEM 的研究结果，石墨负极在经历电化学扫描循环前，其表面不存在 SEI 膜，因此在开路电位时，电化学阻抗谱中不应该存在 HFA；（2）3.1.1 中 CV 的结果可知，SEI 膜主要在 1.0~0.5 V 之间形成，然而 3.0~1.5 V 之间，HFA 却不断增长。因此 1.1V 以前，EIS 谱中 HFA 应主要不是由于 SEI 膜的存在造成的，而是由于接触阻抗引起 [31,32]。HFA 在 3.0~1.5 V 之间的增长，可能是由于石墨负极在电解液中贮存时间的延长或是由于电解液中水等杂质的还原导致接触阻抗造成。

如果 HFA 除了与接触阻抗有关，还与 SEI 膜的生成有关，那么在 SEI 膜形成的电位区间，即 1.0~0.5 V 之间，应该能够观察到 HFA 的增长。Chang 等人报道[31,32]，他们在 SEI 膜的主要形成电位区间内，观察不到 HFA 增长，然而本文的研究结果则不同。图 3-5 给出石墨负极首次阴极极化过程中 0.9、0.8、0.7、0.6、0.5 和 0.4 V 的 EIS 图。0.9 V 以下，EIS 的 Nyquist 图主要由三部分组成，即 HFA、与电荷传递过程有关的 MFA 和反映锂离子在石墨负极中的固态扩散的斜线。在 0.9~0.6 V 之间，HFA 随电极极化电位降低。不断增长，由此可以推知 0.9 V 以下，

HFA 除了与接触阻抗有关外，也与 SEI 膜有关。

随电极极化电位进一步降低，0.5~0.4 V 之间，HFA 减小；0.3~0.2 V 之间，HFA 增大；0.2~0.1 V 之间，HFA 又增大（如图 3-6 所示）。由此推测，接触阻抗受电极电位的变化，即电化学扫描循环过程的影响较大。因此石墨负极在扣式电池中首次阴极极化过程的 EIS 研究的实验完成后，我们对实验中使用的扣式电池以约 0.1C 的倍率进行了三周的充放电循环，然后测量其 EIS 随电极电位改变发生的变化。

我们发现，在经历 3 周充放电循环后，HFA 发生了巨大的变化，从一个完整的大半圆变为了一个压扁的小半圆（如图 3-7 所示）。在电极极化电位降低过程中，HFA 基本上保持不变（如图 3-8 所示）。这一方面表明充放电循环过程能够消除由于接触阻抗引起的 HFA，另一方面也表明由 SEI 膜引起的界面阻抗值较小，而且 SEI 膜形成后，在随后的充放电过程中基本保持不变。

从上述实验结果的分析我们可以得出，在扣式电池中，石墨负极首次阴极极化过程中 EIS 的 Nyquist 图中的 HFA 除了与 SEI 膜的形成有关外，还与接触阻抗有关。由于接触阻抗的值较大，而 SEI 膜的阻抗值较小，并且在首次阴极极化过程中接触阻抗会发生改变。因此，在扣式电池体系中，测量石墨负极首次阴极极化过程中 EIS 谱特征的变化，并不适合于研究 SEI 膜的形成过程，只有在消除接触阻抗的电池体系，测量石墨负极首次阴极极化过程中 EIS 谱特征的变化，才有可能认识 SEI 膜的形成过程。

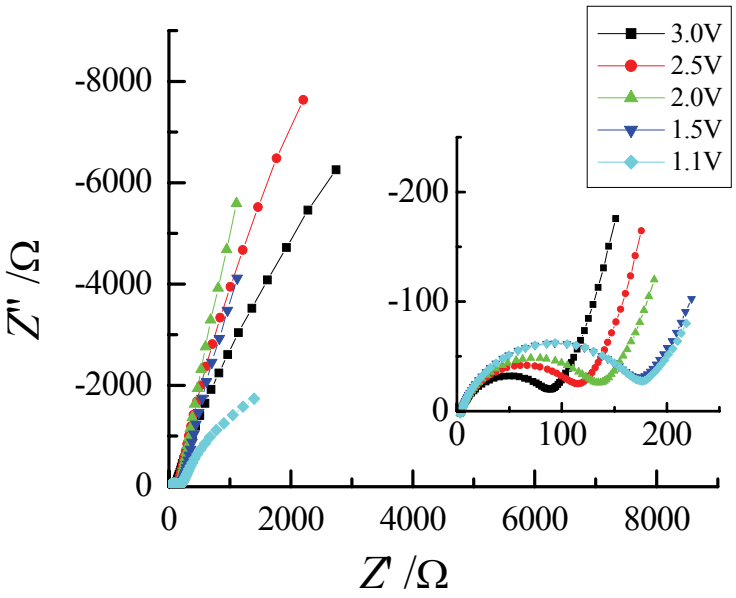

图 3-4 石墨负极首次阴极极化过程中 3.0、2.5、2.0、1.5 和 1.1 V 的 EIS 图，插图为 10^5-1 Hz 区域放大图。

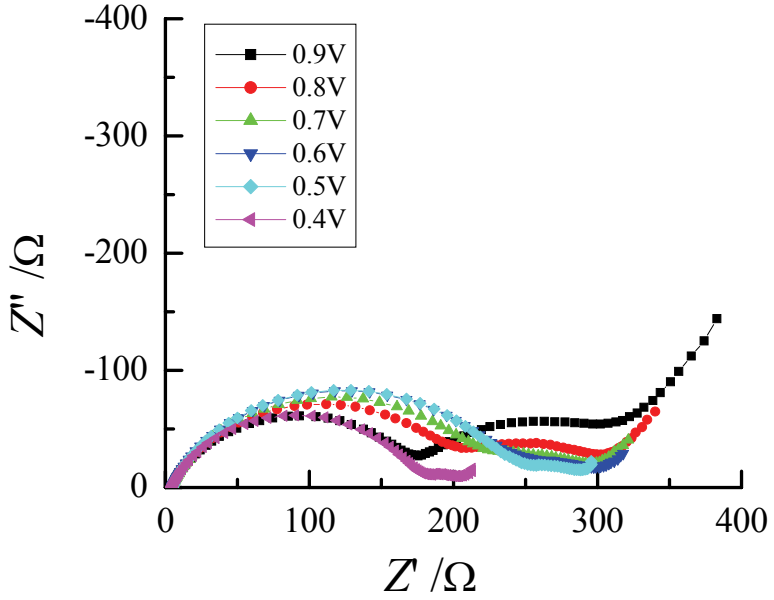

图 3-5 石墨负极首次阴极极化过程中 0.9、0.8、0.7、0.6、0.5 和 0.4 V 的 EIS 图

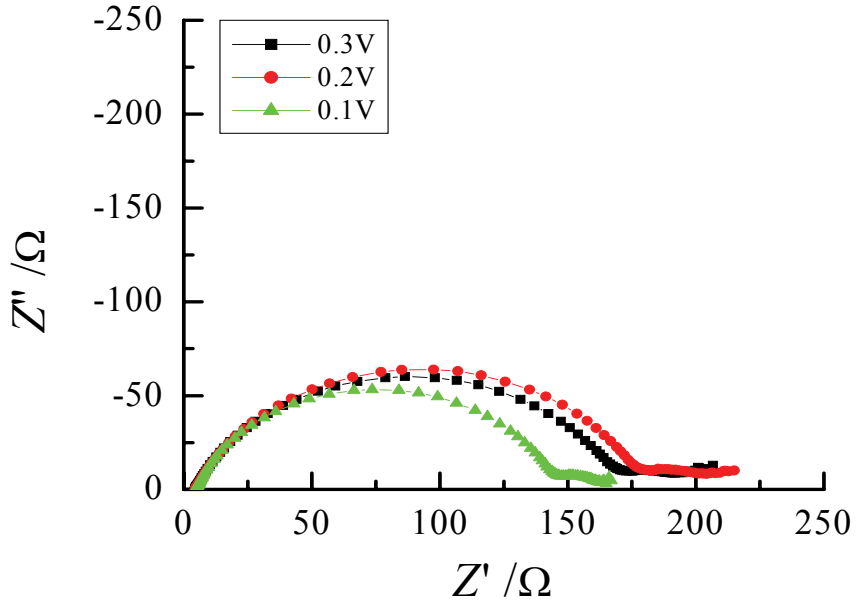

图 3-6 石墨负极首次阴极极化过程中 0.3、0.2 和 0.1 V 的 EIS 图

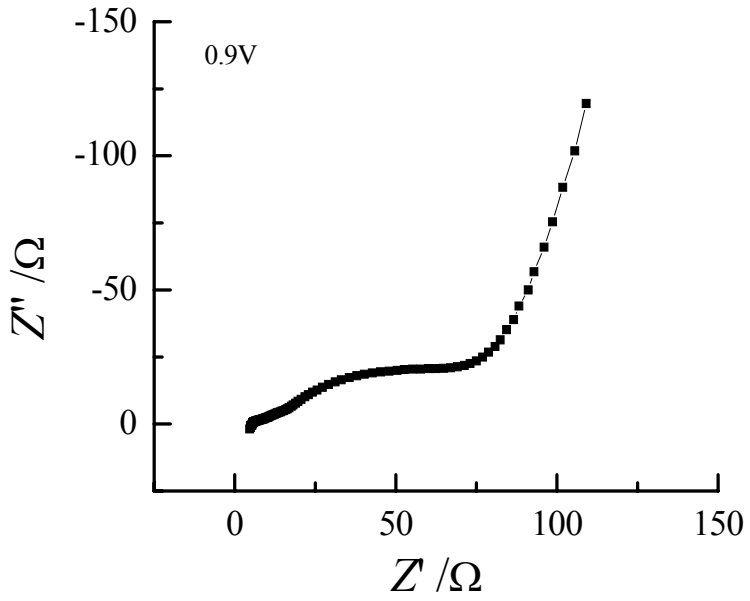

图 3-7 石墨负极经历 3 周充放电循环（0.1C）后，0.9 V 时的 EIS 图

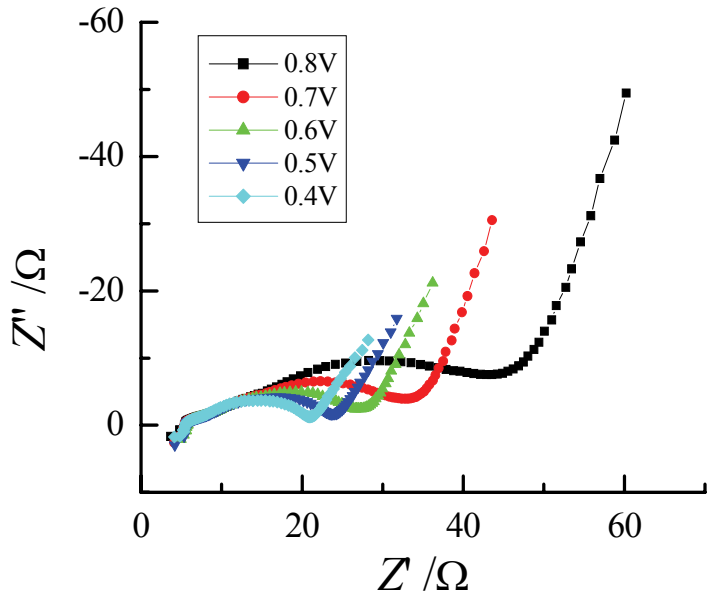

图 3-8 石墨负极经历 3 周充放电循环（0.1C）后，0.8、0.7、0.6、0.5 和 0.4 V 时的 EIS 图。

3.1.4 三电极模拟电池体系中首次阴极极化过程的 EIS 研究

从前节研究结果可知，在扣式电池中，EIS 的 Nyquist 图中出现的 HFA 除了与 SEI 膜的形成有关外，还与接触阻抗有关，而且在石墨负极首次阴极极化过程中，当电位高于 1.1 V，HFA 主要是由于接触阻抗引起。接触阻抗主要有三种，即石墨颗粒与石墨颗粒之间，石墨颗粒与集流体之间以及集流体与集流体（即集流体和电池外壳）之间的接触[31,32]。如果 HFA 是由于前两种接触引起，那么它是没有办法消除的。但如果 HFA 是由于集流体与集流体之间的接触引起的，从三电极模拟电池的结构示意图（如图 2-2 所示）可以看出，它应该能够被有效消除。这是因为在三电极模拟电池中不存在电池外壳。上述分析表明，在扣式电池中，HFA 如果是由于集流体与集流体之间的接触引起，那么在三电极模拟电池中，石墨负极在首次阴极极化过程中，当电位高于 1.1 V 时，EIS 的 Nyquist 图中应不存在 HFA。

从图 3-9 和 3-10 可以看出，在三电极模拟电池中，石墨负极首次阴极极化过程中在其开路电路 3.0 V 时的 Nyquist 图为一段圆弧，EIS 图的高频区域不存在 HFA。这一结果进一步证明，在扣式电池中，石墨负极在首次阴极极化过程中，当电位高于 1.1 V，EIS 中出现的 HFA 是由于集流体与集流体之间的接触问题导致的；石墨负极在经历电化学扫描前其表面不存在 SEI 膜，这与前文 SEM 的研

究结果一致。随电极极化电位降低至 1.0 V，EIS 图的高频区域几乎没有任何变化。说明在 1.0 V 前，石墨负极表面不存在 SEI 膜形成的过程，也印证了前面 CV 的研究结果。

0.9 V 时的 Nyquist 图（如图 3-11 所示）的最重要特征是在高频区域出现了 HFA，这与人们普遍接受的事实[34,35]，即 SEI 膜在 1.0~0.8 V 之间开始形成是一致的。因此，在三电极模拟电池中 HFA 毫无疑问应该来源于 SEI 膜的形成过程。从图 3-12 和 3-13 可以观察到，当电极电位进一步降低，HFA 在 0.9~0.6 V 之间快速增长，指示 SEI 膜不断增厚。这与 CV 中对应 SEI 膜形成的电流峰出现在 0.5 V 左右一致；HFA 在 0.6 V 以下基本保持不变，表明此时石墨负极表面已经形成了完整的 SEI 膜，在随后的锂离子嵌入过程中能够保持稳定。

综上所述，在三电极模拟电池体系中，EIS 的 Nyquist 图中的 HFA 归因于 SEI 膜的形成和生长过程。运用 EIS 研究石墨负极在三电极模拟电池中的首次阴极极化过程，能够得到 SEI 膜形成的机制。因此在本章以下内容中如不专门说明，关于石墨负极的首次阴极极化过程的 EIS 研究都是在三电极模拟电池体系中完成的。

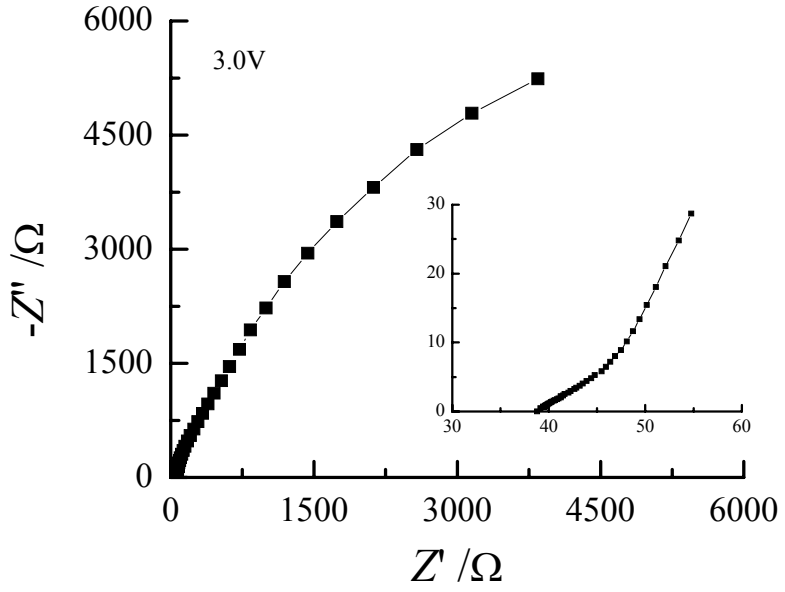

图 3-9 三电极模拟电池中石墨负极首次阴极极化当电极电位 3.0 V 时的 EIS 图，插图为 10^5~50 Hz 区域范围的放大图。

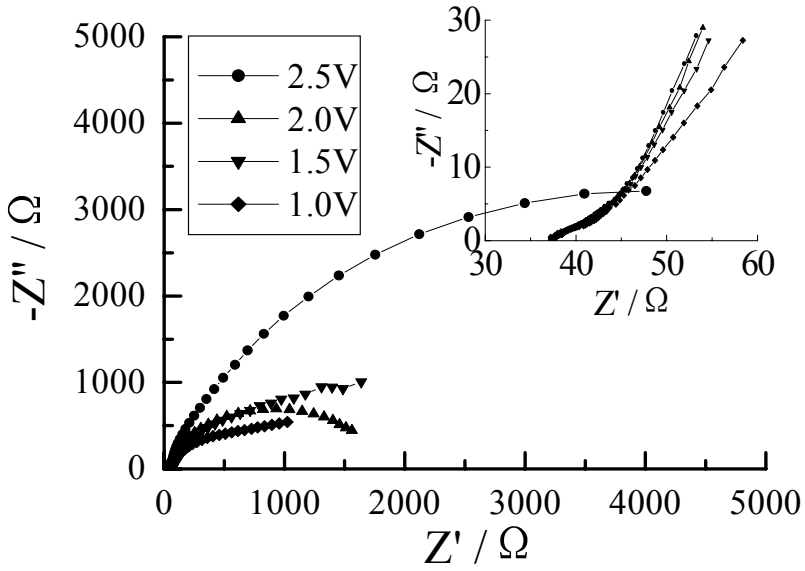

图 3-10 石墨负极首次阴极极化过程中，2.5、2.0、1.5 和 1.0 V 时的 EIS 图（三电极模拟电池），插图为 10^5~50 Hz 区域范围的放大图。

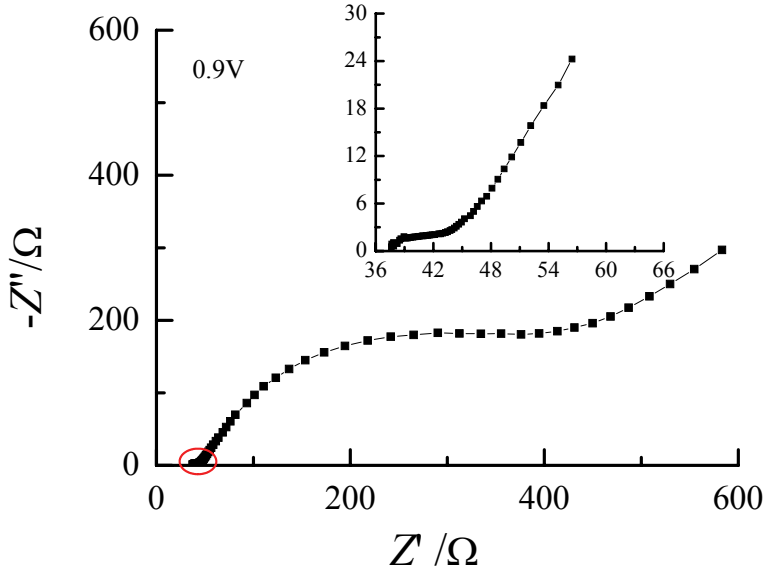

图 3-11 石墨负极首次阴极极化过程中 0.9 V 时的 EIS 图（三电极模拟电池），插图为 10^5~50 Hz 区域范围的放大图。

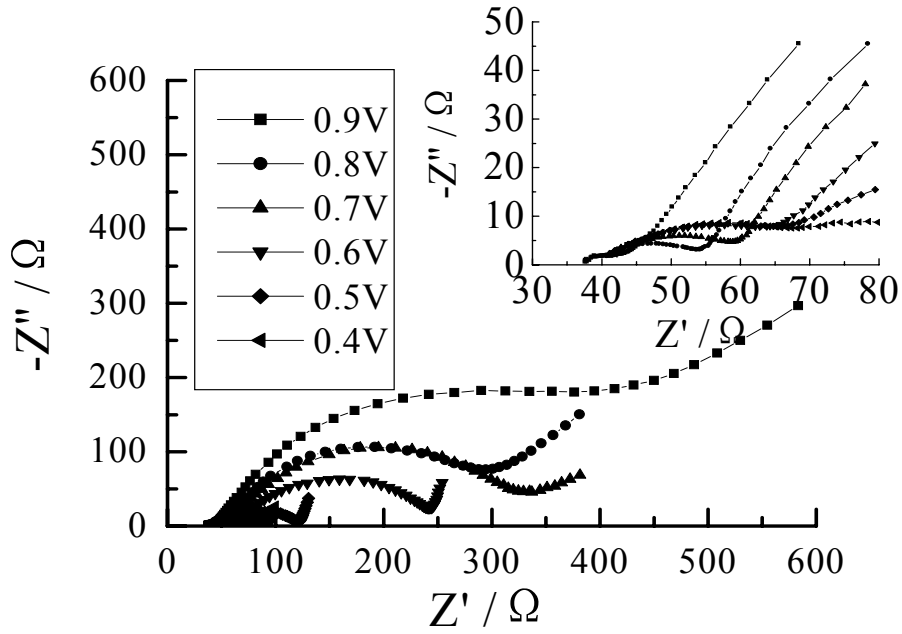

图 3-12 石墨负极首次阴极极化过程中，0.9、0.8、0.7、0.6、0.5 和 0.4 V 时的 EIS 图（三电极模拟电池），插图为 10^5~50 Hz 区域范围的放大图。

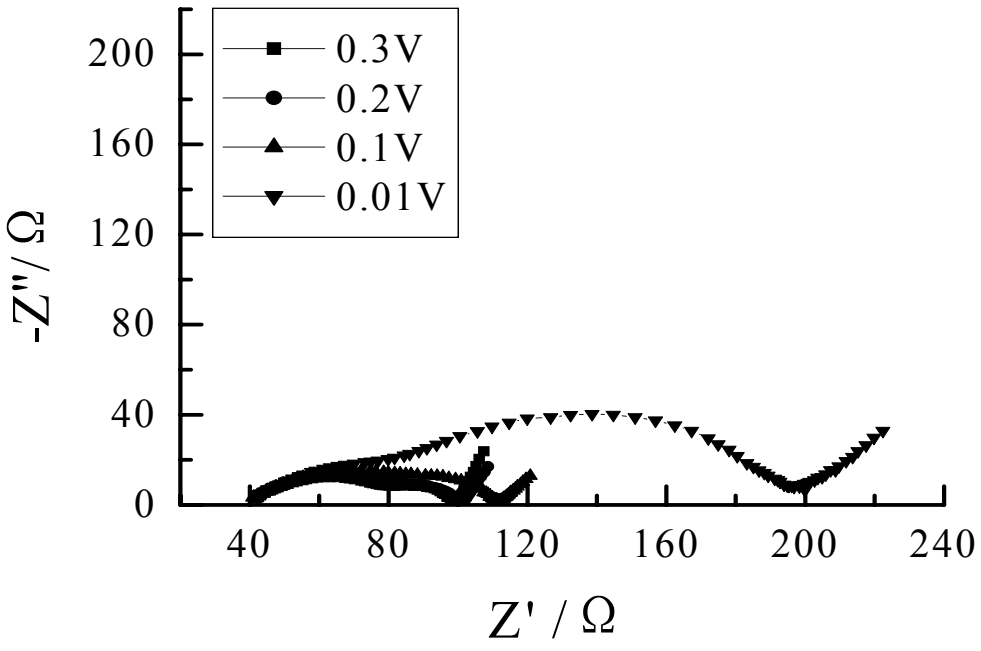

图 3-13 石墨负极首次阴极极化过程中，0.3、0.2、0.1 和 0.01 V 时的 EIS 图（三电极模拟电池）。

3.2 电解液中甲醇杂质对石墨负极性能影响的 EIS 研究

甲醇是锂离子电池电解液中通常存在的一种醇类杂质。董全峰等[36]认为, 电池中的甲醇是造成电池化成过程充电异常的主要杂质之一，并可能影响 SEI 膜（固体电解质相界面膜）的性质。Y Ein-Eli 报道[37]，在单一溶剂 DMC（碳酸二甲酯）与六氟磷酸锂组成的电解液中，微量甲醇（500ppm）的存在将使石墨负极循环性能衰减。但在常用混合溶剂电解液中，甲醇杂质对石墨负极性能的影响及其机制尚未见文献报道。

3.1 的研究结果指出，运用 EIS 研究石墨负极在三电极模拟电池中的首次阴极极化过程，能够获得对 SEI 膜形成机制的认识。本节通过研究石墨负极首次阴极极化过程中电化学阻抗谱（EIS）的变化，并结合循环伏安法（CV）研究了 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC(1:1:1,v/v/v) 电解液中添加 0.5%和 0.1%（v/v）甲醇时，不同甲醇含量对石墨负极性能的影响。

3.2.1 CV 研究结果

从图 3-14 可以看出，石墨负极在添加了 0.5%和 0.1%甲醇杂质的电解液中的首次负向电位扫描过程中都出现三个还原电流峰，与图 3-1 对比可知还原电流峰Ⅰ′ 的出现与电解液中的甲醇杂质有关，其峰值在 2.0 V 左右，还原电流峰Ⅱ′ 与Ⅲ′ 则分别对应于 EC 还原分解形成 SEI 膜和锂离子的嵌入过程。随着电位循环扫描次数的增加，在添加 0.5%甲醇的电解液中，石墨负极的可逆循环容量不断衰减；而在添加 0.1%甲醇的电解液中，锂离子在石墨负极中的嵌脱过程显示出较好的可逆性。

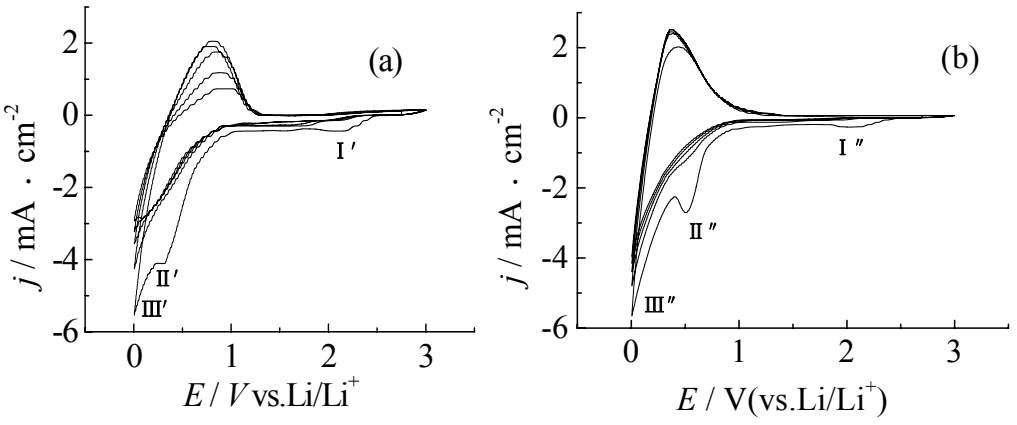

图3-14 石墨负极在添加不同甲醇的电解液1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC中的CV曲线:（a）0.5%，（b）0.1%。

3.2.2 EIS 研究结果

图 3-15 至 3-17 分别为石墨负极首次阴极极化过程中 2.5~1.0 V、0.9~0.4 V 和 0.30~0.01 V 的 Nyquist 图。可观察到，在添加 0.1%和 0.5%甲醇的电解液中，2.5 V 时都只表现为一条与电荷传递电阻相关的半圆弧，高频区域不存在 HFA，说明在石墨负极表面不存在初始 SEI 膜。随电极电位降低，在添加 0.1%和 0.5%甲醇的电解液中，2.0 V 时在 EIS 高频区域均出现 HFA，至 1.0V 时，HFA 演变为一个相对完整的半圆。对比 CV 的研究结果可知，2.0 V 时甲醇杂质在石墨负极上还原，形成了 SEI 膜。此外，在添加 0.5%和 0.1%甲醇的电解液中，1.5 V 和 1.0 V 时的 MFA 值大于 2.0 V 时的 MFA 值，同样表明 2.0 V 时甲醇杂质在石墨负极上形成了 SEI 膜。随着电极电位进一步降低，石墨负极在添加 0.5%与 0.1%甲醇电解液中的 EIS 出现较大的差别。首先在高频区域，添加 0.1%甲醇的电解液中，0.9V~0.5 V 之间 HFA 不断增大，0.5 V 以下 HFA 基本保持不变；然而添加 0.5%甲醇的电解液中，0.9 V 以下，HFA 不断增大。上述结果表明，在添加 0.1%甲醇的电解液中，石墨负极表面最终仍然能够形成稳定的 SEI 膜，但在添加 0.5%甲醇的电解液中，石墨负极表面却不能形成稳定的 SEI 膜。其次在低频区域，添加 0.1%甲醇的电解液中，1.5 V 出现 LFSL，始终表现为一条直线；但在添加 0.5%甲醇的电解液中，2.0 V 即出现 LFSL。这表明在添加 0.5%甲醇的电解液中，甲醇在石墨负极表面上发生的还原反应比在添加 0.1%甲醇的电解液中剧烈。此外，在添加 0.5%甲醇的电解液中，LFSL 虽然在 1.0 V 以前给出一条直线，但 0.9 V 以下却出现一些乱点，说明石墨负极较难实现良好钝化以及锂离子在石墨负极嵌入过程中电极/电解液界面不稳定。

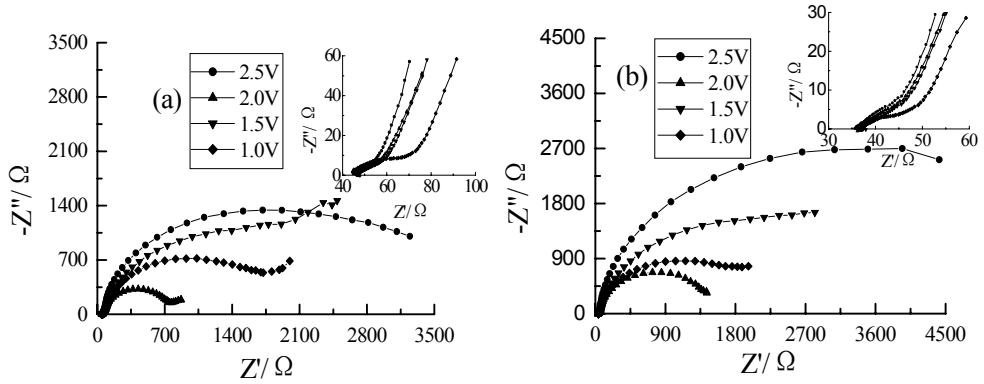

图3-15 石墨负极在添加不同甲醇电解液1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC中的首次阴极极化过程中，2.5、2.0、1.5和1.0 V时的EIS图，插图为10^5~50 Hz区域范围的放大图。（a）0.5%，（b）0.1%

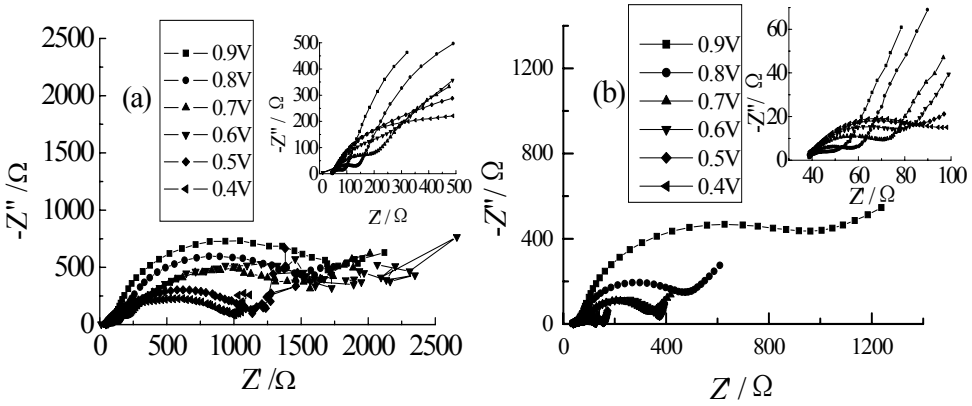

图3-16 石墨负极在添加不同浓度甲醇的1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC电解液中的首次阴极极化过程中，0.9、0.8、0.7、0.6、0.5和0.4 V时的EIS图，插图为10^5~50 Hz区域范围的放大图。（a）0.5%，（b）0.1%

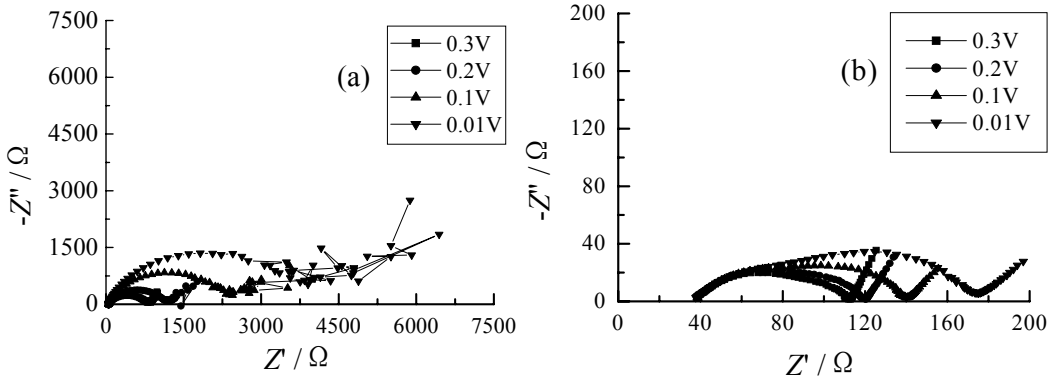

图3-17 石墨负极在添加不同浓度甲醇的1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC电解液中的首次阴极极化过程中，0.3、0.2、0.1和0.01 V时的EIS图。（a）0.5%，（b）0.1%

3.2.3 电解液中甲醇杂质对石墨负极性能影响的机制探索

根据上述 CV 和 EIS 的研究结果，我们提出甲醇对石墨负极性能影响的机制如下。甲醇与金属锂发生可能的化学反应为

$$CH_3OH + Li \rightarrow CH_3OLi + H_2 \uparrow \tag{3-1}$$

由此推测，在首次阴极极化过程中 2.0 V 左右，在石墨负极表面上主要发生了以下电化学反应

$$CH_3OH + Li^+ + e \rightarrow CH_3OLi + H_2 \uparrow \tag{3-2}$$

上述反应中生成的甲氧基锂沉积在石墨负极上形成了一层初始 SEI 膜。随后 EC 的还原分解产物沉积在上述初始 SEI 膜上，导致在石墨负极表面形成的 SEI 膜具有双层结构，即内层由甲氧基锂组成和外层由 EC 的还原分解产物组成。显然这一具有双层结构的 SEI 膜对石墨负极具有较差的钝化效果，导致成膜过程中 EC 的过度分解和石墨负极/电解液界面的不稳定。此外由单一无机盐组分甲氧基锂组成的 SEI 膜内层，具有较差的粘弹性，无法适应锂离子嵌入过程中造成的石墨颗粒体积微小变化，因此在锂离子嵌入过程中会在石墨负极表面 SEI 膜上产生一些裂痕，导致产生新的活性面和溶剂分子进一步发生反应以修复这些裂痕，这种 SEI 膜的破坏和修复，不仅导致 SEI 膜阻抗的进一步增大，也导致锂离子嵌入过程中电极/电解液界面不稳定，从而使低频区域的 EIS 谱变得不规则。在添加 0.1% 甲醇的电解液中，2.0 V 时甲醇在石墨负极上还原反应较为微弱，对 EC 的还原分解成膜过程以及最终 SEI 膜的性能影响都较小。

3.3 粘合剂对 SEI 膜成膜机制的影响

目前，各种商品化锂离子电池一般都采用 PVDF-HFP 作粘合剂，用强极性有机溶剂如 NMP 等作 PVDF-HFP 的溶剂，用丙酮作稀释剂。有机溶剂使用量大，回收难，使用成本高，对生态环境污染大，对生产操作工人的身体健康也有很大影响。如果使用以水或含少量乙醇的水溶液作溶剂的水溶性粘合剂，以上问题都可以迎刃而解。

本节探讨了当使用水溶性粘合剂时，对石墨负极表面 SEI 膜成膜机制的影响。

3.3.1 CV 研究结果

图 3-18 为水溶性粘合剂石墨负极在玻璃三电极模拟电池中，当电解液为

1MLiPF$_6$-EC:DEC:DMC 时的 CV 结果。可以看出，与油性粘合剂石墨负极类似，水溶性粘合剂石墨负极在首次负向电位扫描过程中同样出现两个还原电流峰，峰Ⅰ出现在 0.5 V 左右，在随后的电位扫描过程中这一电流峰消失，显然是 SEI 膜形成的电流峰；峰Ⅱ出现在 0.0 V 附近，与锂离子的嵌入过程相关。此外还可以观察到，与油性粘合剂石墨负极不同，在最初的几周电位循环扫描过程中，锂离子在石墨负极中的嵌脱过程存在一定的循环容量衰减，但总的来说，水溶性粘合剂石墨负极在 1MLiPF$_6$-EC:DEC:DMC 电解液中仍然具有很好的可逆性。

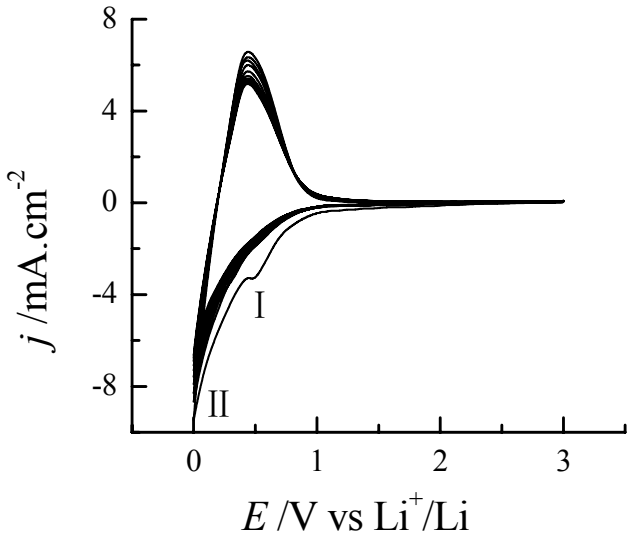

图 3-18 水溶性粘合剂石墨负极在玻璃三电极模拟电池中电解液为 1M LiPF$_6$-EC:DEC:DMC 时的 CV 结果，扫速：1 mV/s。

3.3.2 EIS 研究结果

从图 3-19 可以看出，水溶性粘合剂石墨负极在首次阴极极化过程中，0.8V 以前 EIS 的 Nyquist 图在整个测试频率范围内均给出一段圆弧，随电极电位降低，这一圆弧的曲率半径不断减小，显示电荷传递电阻对电极电位的依赖关系；其高频区域不存在 HFA，表明在 0.8 V 以前，水溶性粘合剂石墨负极表面不存在 SEI 膜的成膜过程。0.7 V 时， Nyquist 图的高频区域出现 HFA，表明此时 SEI 膜已在水溶性粘合剂石墨负极表面形成。此时 Nyquist 图由三部分组成，即高频区域与 SEI 膜相关的 HFA、中频区域与电荷传递过程相关的 MFA 以及反映锂离子在石墨负极中固态扩散的直线。在电极电位进一步的降低过程中，当电位高于 0.55 V，HFA 不断增长；当电位低于 0.55 V，HFA 基本保持不变。这一结果说明此时水溶性粘合剂石墨负极表面已经形成了完整的 SEI 膜。在随后的锂离子嵌入过程

中，它具有一定的稳定性。

上述结果指出，虽然在 1MLiPF$_6$-EC:DEC:DMC 电解液中水溶性粘合剂石墨负极和油性粘合剂石墨负极表面都能够形成稳定的 SEI 膜，但它们的成膜电位区间不同，在油性粘合剂石墨负极表面 SEI 膜主要在 1.0~0.6 V 之间形成，而在水溶性粘合剂石墨负极表面 SEI 膜主要在 0.8~0.55 V 之间形成。

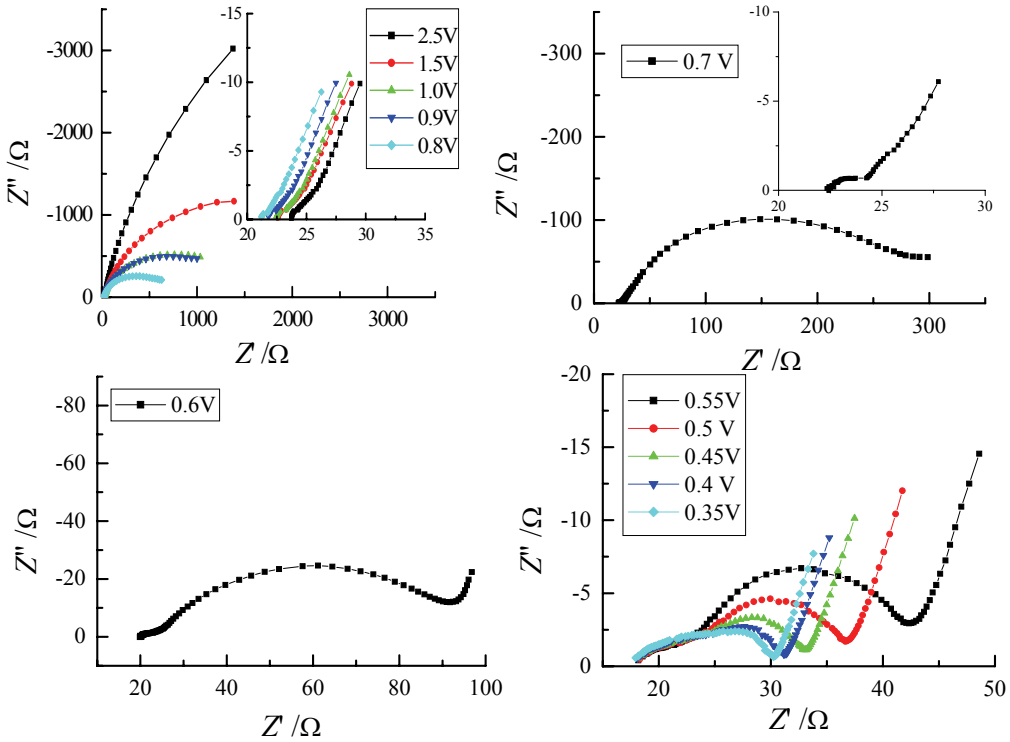

图 3-19 水溶性粘合剂石墨负极在首次阴极极化过程中 EIS 谱随电极电位的变化，电解液 1M LiPF$_6$-EC:DEC:DMC。

3.4 温度和添加剂 VC 对 SEI 膜成膜机制的影响

图 3-20 是 60℃时石墨负极在 1MLiPF$_6$-EC:DEC:DMC 电解液中首次阴极极化过程中 EIS 谱随电极电位的变化。开路电位 3.0 V 时，EIS 的 Nyquist 图由两部分组成，即 HFA 和低频区域与电荷传递过程相关的一段圆弧。随电极电位降低，低频区域与电荷传递过程相关的一段圆弧的曲率半径不断减小，至 2.3 V 时演变为一个完整的半圆；HFA 则不断增大，且在 2.5~2.3 V 之间急剧增大。上述结果表明，60℃时，电解液在石墨负极表面上的反应活性增强，即使在开路电位下，也能够发生还原分解在石墨负极表面形成 SEI 膜，并且在 2.3 V 时电解液大量发生还原反应，导致 SEI 膜阻抗急剧增大。2.1 V 时，EIS 的 Nyquist 图由三个部分组成，即高频区域与 SEI 膜相关的 HFA、中频区域与电荷传递过程相关的 MFA 以

及低频区域与扩散相关的直线。与室温下（25℃）0.9 V 时 Nyquist 图的低频区域才出现扩散相关的直线（如图 3-11）相比，显示在 60℃时，电解液在石墨负极表面的还原分解电位被极大的提前了。在电极电位进一步降低至 1.0 V 的过程中，低频区域与扩散相关的直线消失，MFA 增大，显示此时在石墨负极表面形成的 SEI 膜已经对电解液的还原分解产生一定的抑制作用；然而 HFA 仍然随电极电位的降低而不断增大，表明电解液的还原分解过程并没有被完全抑制。当电极电位低于 1.0V 时，Nyquist 图的低频区域开始出现紊乱数据点，并且随电极电位的降低，逐渐向高频区域发展。至 0.6 V 以下，已无法获得有意义的图形。显示 60℃时，电解液不能够在石墨负极表面形成完善的 SEI 膜，未能对电解液的进一步还原分解实现有效的抑制，形成稳定的石墨负极/电解液界面，以保证锂离子在石墨负极中实现可逆嵌脱。

图 3-21 为石墨负极 60℃时在添加 5％VC 的 1M$LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中首次阴极极化过程中 EIS 谱随电极电位的变化。添加 5%VC 后的 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中，石墨负极在其开路电位 3.0 V 时的 Nyquist 图给出与电荷传递过程相关的一段圆弧，其高频区域不存在 HFA。电极电位降低至 2.5 V 的过程中，这一圆弧曲率半径减小，显示电荷传递电阻对电极电位的依赖关系。与 3.0 V 时相比，Nyquist 图的高频区域几乎未出现任何变化，进一步说明在 5％VC 的 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中，60℃时石墨负极表面不存在 SEI 膜的成膜过程。2.3 V 时 Nyquist 图的高频区域出现 HFA，指示此时电解液在石墨负极表面发生还原分解形成了 SEI 膜，同时 Nyquist 图的低频区域圆弧演变为一个近似完整的半圆。随着电极电位的进一步降低至 1.2 V 过程中，2.1~1.5 V 之间低频区域圆弧曲率半径不断增大，同样表明此时在石墨负极表面形成的 SEI 膜已经对电解液的还原分解产生一定的抑制作用；2.1~1.2 V 之间 HFA 不断增大，表明在添加 5%VC 的 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中，当电位高于 1.2 V，SEI 膜阻抗同样不断增大。但与在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中相比，SEI 膜阻抗相对较小且不存在急剧增大的过程。随着电极电位的进一步降低，1.0~0.6 V 之间，HFA 缓慢增长；0.6 V 以下，HFA 几乎保持不变。上述结果说明，在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中添加 5%的 VC 能够抑制 60℃时石墨负极首次阴极极化过程中电解液在石墨负极表面的过度分解，从而改善石墨负极/电解

液界面的稳定性。因此在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中添加 5%的 VC 能够改善石墨负极高温性能。

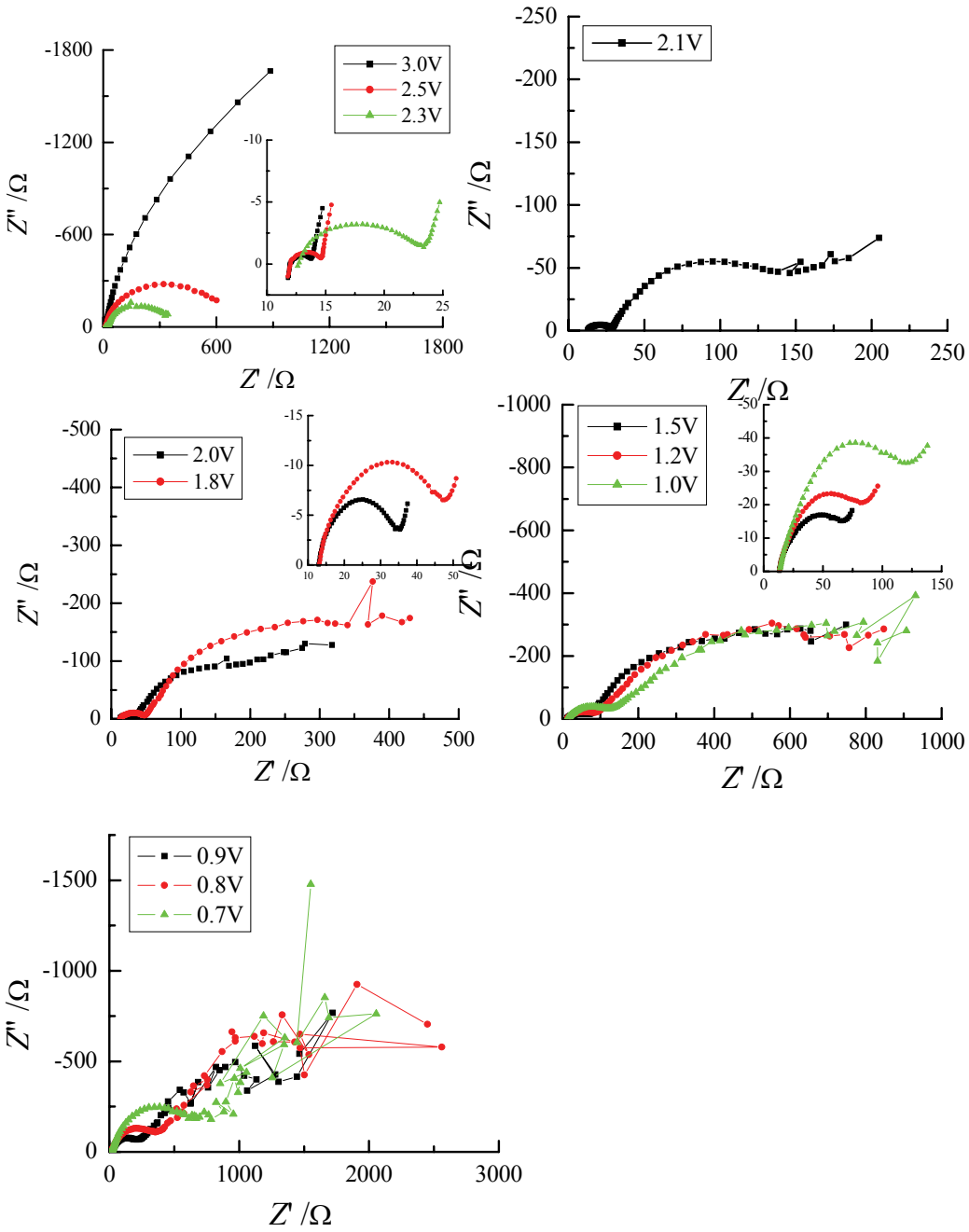

图 3-20 60℃时石墨负极在首次阴极极化过程中 EIS 谱随电极电位的变化，电解液为 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC. 插图为 10^5~10 Hz 区域范围的放大图。

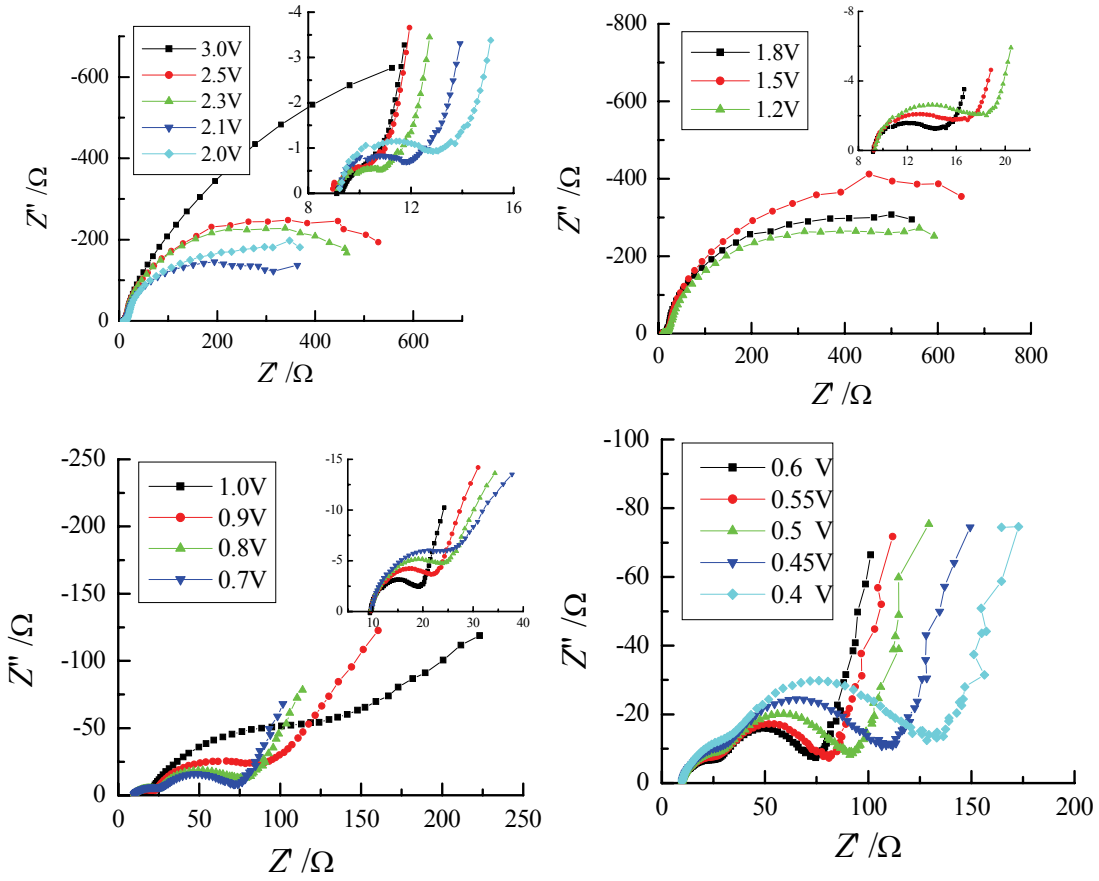

图 3-21 60℃时石墨负极在首次阴极极化过程中 EIS 谱随电极电位的变化，电解液为 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC+5%VC. 插图为 10^5~10 Hz 区域范围的放大图。

3.5 电化学循环扫描过程对石墨负极性能的影响

理想的锂离子电池电极在长期充放电循环过程中应该具有优异的电化学性能和稳定的容量，然而锂离子电池在反复充放电循环过程中，随循环次数的增加容量会不断衰减，导致锂离子电池的实际使用寿命一般仅为 2~4 年，这极大地限制了锂离子电池应用领域。尤其在电动汽车（EV）、混合电动汽车（HEV）、军事以及航天等领域中，上述问题显得非常突出[38]。深入认识锂离子电池长期充放电循环过程中的容量衰减机制（capacity fading mechanisms），是解决上述问题的关键之一。一般认为，锂离子电池容量衰减主要是由于碳负极表面 SEI 膜（固体电解质相界面膜）在反复充放电循环过程中不断增长造成的。在锂离子电池首次充放电过程中，电解液不可避免地会在石墨负极/电解液相界面发生不可逆反应，

形成覆盖在石墨负极表面的钝化薄层（SEI 膜）。理想的 SEI 膜应该只在电池首次充放电过程中形成，电极表面完全被 SEI 膜覆盖后, 不可逆反应即停止；稳定的 SEI 膜一旦形成, 在随后的充放电过程中具有优异的稳定性。然而在长期充放电循环过程中，伴随锂离子的嵌入，石墨颗粒将发生膨胀，SEI 膜无法适应锂离子嵌入过程中石墨颗粒体积的变化，而导致破裂，随后电解液发生还原分解以修复被破坏的 SEI 膜。这种 SEI 膜的破坏和修复，不仅导致 SEI 膜阻抗增高，致使电池内阻增大，同时也消耗了电池中有限的锂离子，造成电池容量的衰减[19,38]。文献中关于锂离子电池容量衰减机制的研究多针对全电池，单独研究正极或负极容量衰减机制还有待深入。目前关于锂离子电池的容量衰减机制多是在对锂离子电池失效分析（post-mortem analysis）基础上获得 [39]，而对于仍然具有优异的电化学循环性能，未发生明显的容量衰减时的电极老化机制（ageing mechanisms）尚未见文献报道。为此，本文运用电化学阻抗谱（EIS）、Raman 光谱和 XRD 研究了未发生明显容量衰减的石墨负极在电化学扫描循环过程中，SEI 膜阻抗随扫描循环次数增加的变化以及石墨负极表面和本体材料循环前后的变化。

3.5.1 SEM 和循环伏安（CV）表征

石墨化 MCMB 具有独特的球形形貌及分子排列结构、较高的填充密度或堆积密度、较大的可逆嵌锂容量和很小的不可逆容量, 是锂离子电池高端产品中具有广阔前景的负极材料。石墨负极放大 500 倍时的 SEM 图片(图 3-22)表明,MCMB 中大部分颗粒具有良好的球状形貌,粒径大约为 5~10μm，但亦有部分颗粒团聚, 形成不规则形状颗粒；经过电化学循环伏安扫描后，石墨颗粒表面覆盖着一层表面层（即 SEI 膜），已观察不到单独存在的石墨颗粒，颗粒与颗粒之间的界线变得不清晰。图 3-23 为石墨负极在 1M$LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中的 CV 曲线。可以看出，在本研究中使用的石墨负极除首次电化学循环扫描过程中由于生成 SEI 膜存在不可逆容量外，在随后的 15 周电化学循环扫描过程中，锂离子在石墨负极中的嵌脱过程均显示出较好的可逆性，未观察到石墨负极可逆容量随着循环周数增加出现明显的衰减。

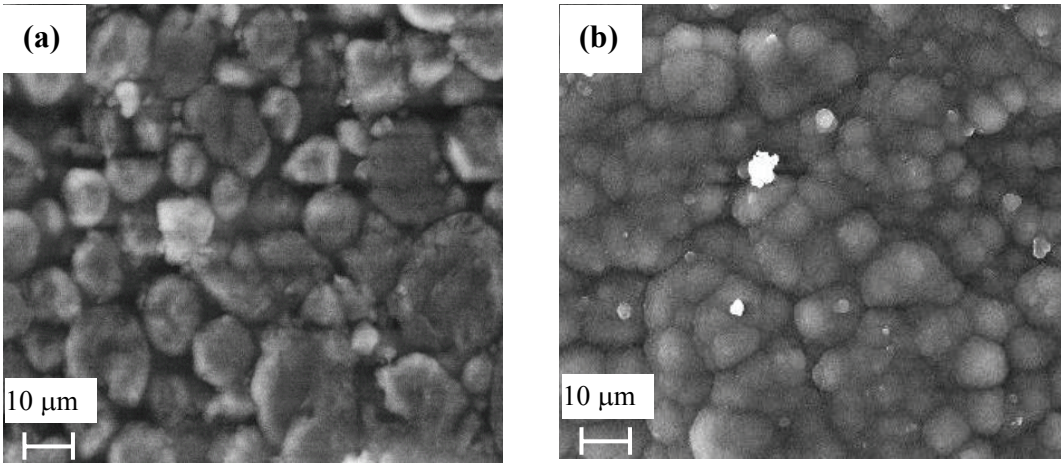

图 3-22 石墨负极电化学循环伏安扫描前后的 SEM 图对比
（a）扫描前，（b）扫描后

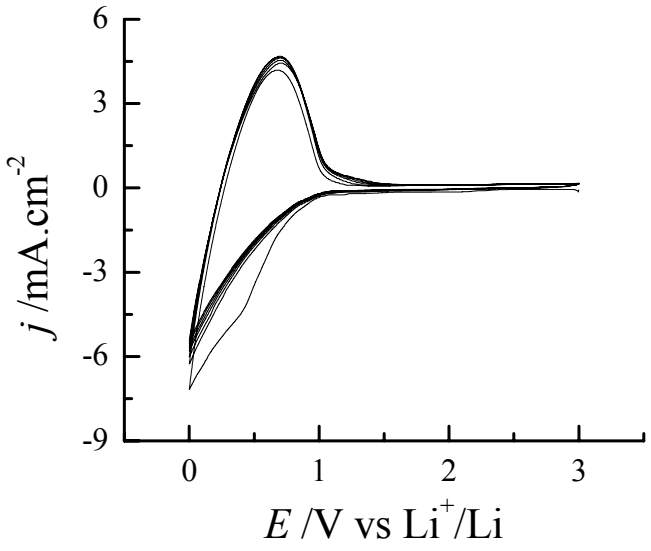

图 3-23 石墨负极在 1MLiPF$_6$-EC:DEC:DMC 电解液中的 CV 曲线，扫速 1mV/s。

3.5.2 EIS 研究结果

在EIS研究中，首先对石墨负极进行4周电化学循环伏安扫描（扫速1 mV/s），以确保在石墨负极上生成完整的SEI膜，然后测试0.7 V时的EIS。随后均在每进行1周电化学循环伏安扫描后测试0.7 V时的EIS。图3-24为石墨负极在1M LiPF$_6$-EC:DEC:DMC电解液中，经过4周和10周电化学扫描循环后的EIS。石墨负极在0.7V的EIS由三部分组成，即高频区域与SEI膜相关的半圆，中频区域与电荷传递电阻相关的半圆以及低频区域的一条表征锂离子在石墨负极中扩散的直线。其等效电路如图3-25所示，其中R_s代表欧姆电阻，R_{SEI}和R_{ct}分别为SEI膜电阻和电荷传递电阻，SEI膜电容、双电层电容以及浓差阻抗分别用恒相角元件

（CPE）Q_{SEI}、Q_{dl}和Q_D表示。CPE能够表征复合电极的非理想行为（材料的多孔性，电极表面的粗糙程度），比较适合模拟石墨负极[27]。CPE的导纳响应表达式如下：

$$Y = Y_0\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + jY_0\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \tag{3-1}$$

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；$n=1$则相当于一个电容，$n=0.5$则相当于 Warburg 阻抗[40]。在本研究中，当$0.5<n<1$时，Y_0被当作一个假电容。

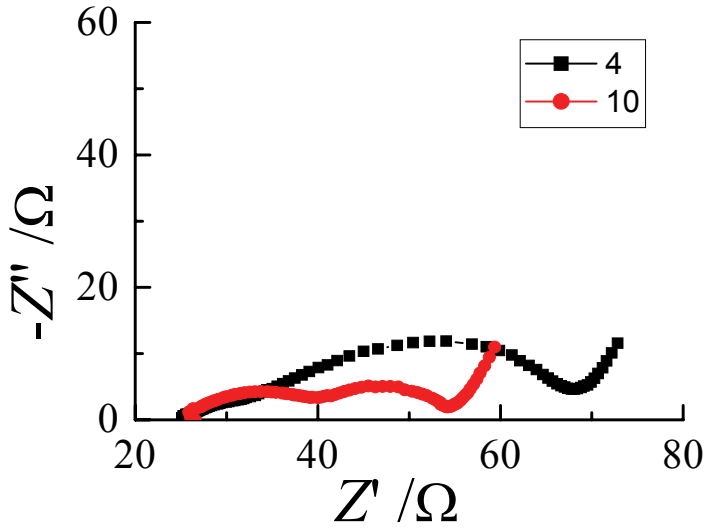

图 3-24 石墨负极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中，经过 4 周和 10 周电化学扫描循环后，于 0.7 V 时的 EIS.

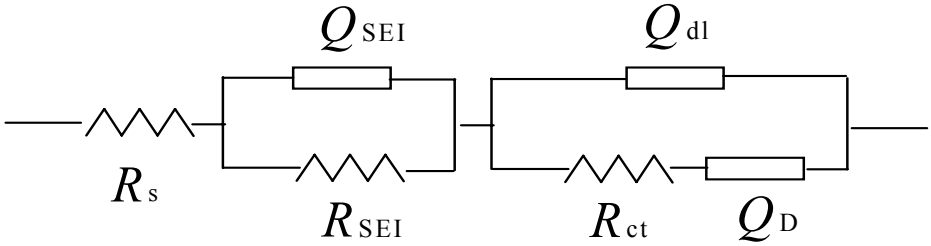

图 3-25 0.7 V 时石墨负极 EIS 的等效电路.

图 3-26 给出了石墨负极 0.7 V 时 EIS 拟合参数 R_{SEI}、Q_{SEI}-n 和 Q_{SEI}-Y_0 随电化学循环伏安扫描周数的变化。根据 SEI 模型原理，SEI 膜的电阻 R_{SEI} 和电容 C_{SEI} 与 SEI 膜的电阻率ρ和介电常数ε的关系如方程式（2）和（3）所示。

$$R_{SEI} = \rho l / S \tag{3-2}$$

$$C_{SEI} = \varepsilon S / l \qquad (3\text{-}3)$$

其中 l 为 SEI 膜的厚度，S 为电极的表面积。如果假定石墨负极在首次阴极极化过程中，ρ、ε和 S 变化较小，显然 R_{SEI} 增大和 C_{SEI} 减小意味着 SEI 厚度增加。从图 3-26 可以看出，石墨负极在循环过程中随电化学扫描循环周数增加，R_{SEI} 和 Q_{SEI}-n 近似线性增大，Q_{SEI}-Y_0 减小，说明 SEI 膜不断变厚。

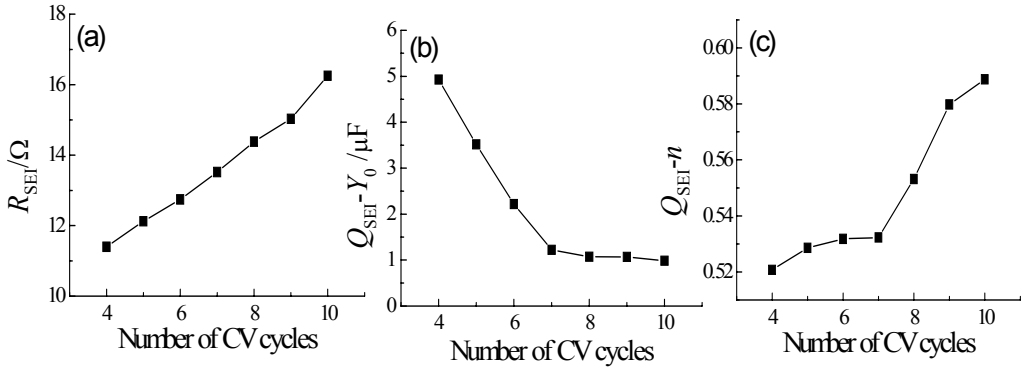

图 3-26 0.7 V 时石墨负极 EIS 拟合参数 R_{SEI}、Q_{SEI}-n 和 Q_{SEI}-Y_0 随电化学循环伏安扫描的变化

图 3-27 给出石墨负极 0.7 V 时 EIS 拟合参数 R_{ct} 和 R_t 随电化学循环伏安扫描周数的变化。从图 3-27(a)观察到， R_{ct} 先快速减小，而后缓慢减小，指示随电化学循环伏安扫描周数增加锂离子嵌入过程变得易于进行，这可能与锂离子嵌入过程中将以范德华力结合的两层石墨片面打开所需能量降低有关。我们定义整个石墨负极/电解液界面总阻抗 R_t 为

$$R_t = R_{ct} + R_{SEI} \qquad (4)$$

从图 3-27(b)可观察到，在电化学循环伏安扫描 4-6 周范围内，R_t 快速减小，6-10 周范围内基本保持不变。由于 R_{ct} 随电化学循环伏安扫描周数增加而降低的程度是十分有限的，而 R_{SEI} 几乎线性增长，因此在更长的电化学循环伏安扫描过程中，R_t 将随着电化学循环伏安扫描周数的增加而增大，最终导致电池内阻过高而失效。

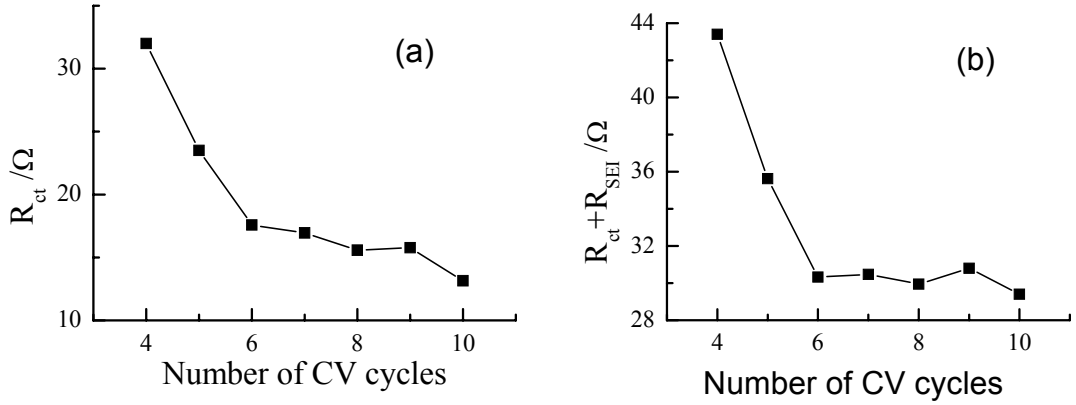

图 3-27 0.7 V 时石墨负极 EIS 拟合参数 R_{ct} 和 R_t（$R_{ct}+R_{SEI}$）随电化学循环伏安扫描周数的变化

3.5.3 Raman 光谱研究结果

Raman光谱是分析碳结构最有效的手段，而且不会损坏材料。石墨材料给出的各个Raman谱峰的物理意义见表3-1[41,42]。上述几个Raman 峰并不能在所有的石墨材料都能够观察到，而且各峰的位置和相对强度随石墨材料的来源不同而有差异。单晶石墨具有独特的位于1580 cm^{-1}的Raman峰，由E_{2g}对称振动产生，称为G峰。多晶和无序石墨在1350 cm^{-1}附近给出由A_{1g}对称振动产生的Raman峰，称为D峰。G峰随石墨层间无序化程度增加而变宽，当无序化程度增加到一定程度时，就会出现D峰。如果晶体材料的长程有序度丧失, G峰和D峰就会严重地宽化。D峰的强度标志着石墨中微晶的尺寸: 晶粒尺寸大，边界小，D峰强度低；反之晶粒尺寸小，边界大, D峰强度则高。此外，514.5 nm激光在石墨表面的穿透深度约为几十nm，所以激光Raman谱反映是石墨表层几十nm范围内的样品特征。

图 3-28 为石墨负极电化学循环伏安扫描前后的 Raman 谱图对比。经过电化学循环伏安扫描后，石墨负极 G 和 D 峰发生宽化，G 峰和 D 峰相对强度比减小。这一结果说明，石墨负极在经历电化学循环扫描后，其活性材料表层发生粉化和无定形化，石墨化程度降低。这一方面将降低石墨负极的可逆容量，另一方面则导致电极接触电阻的增大。

表 3-1 石墨 Raman 谱峰及其物理意义

峰	位置 /cm^{-1}	含义
G	1 580	石墨晶格中原子平面层的E_{2g}模振动
G′	1 560	结晶石墨
D	1 360	微晶边界的A_{1g}振动
D′	1 620	畸变碳材料

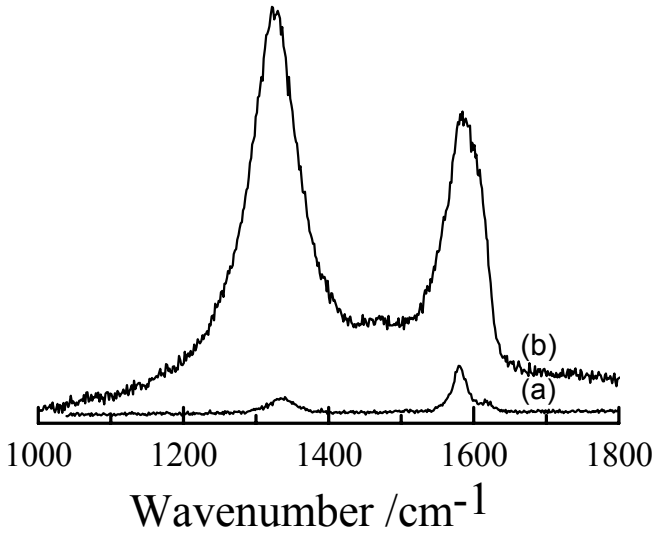

图 3-28 石墨负极电化学循环伏安扫描循环前后的 Raman 谱图对比
（a）扫描前，（b）扫描后

3.5.4 XRD 研究结果

石墨材料具有六方晶系层状结构，其特征衍射峰出现在晶面 d002。d002 峰的形状、峰位、峰宽对称性等反映了碳材料的结构，因此可以用 d002 峰的变化来分析碳材料的结构变化情况。图 3-29 为石墨负极电化学循环伏安扫描前后 XRD 谱图的对比。未经历电化学循环伏安扫描前的原始石墨负极样品在 26° 左右出现的强衍射峰对应于石墨的 002 衍射峰，40~45° 之间和 55° 左右出现的三个强衍射峰分别为 110 峰、101 峰与 004 峰；石墨负极在 1M LiPF6-EC:DEC:DMC 电解液中经历电化学循环伏安扫描后，其 002 峰、110 峰、101 峰与 004 峰的峰强、峰宽与未经历电化学循环伏安的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 1M LiPF6-EC:DEC:DMC 电解液中经历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。

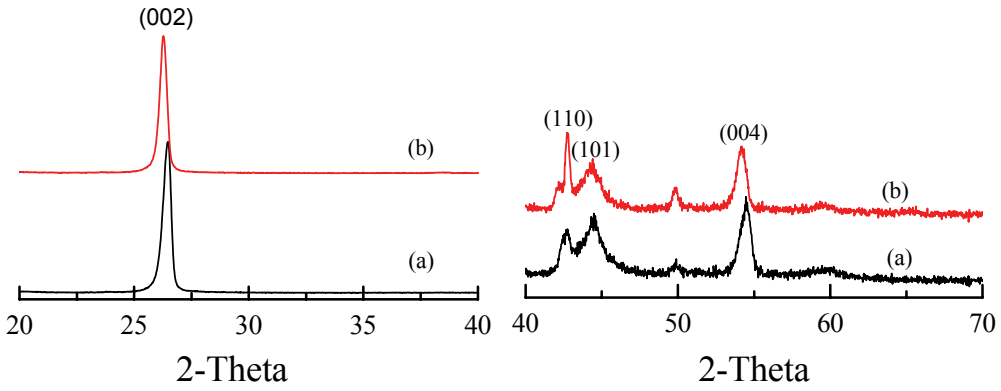

图 3-29 石墨负极电化学循环伏安扫描循环前后的 XRD
（a）扫描前，（b）扫描后

3.6 本章小结

本章从研究石墨负极首次阴极极化过程的 EIS 特征入手，探讨不同电池体系（三电极模拟电池、两电极扣式电池）和不同粘合剂（油性、水溶性）对阻抗谱特征的影响；并进而研究了电解液杂质甲醇对石墨负极性能和 SEI 膜成膜机制的影响、温度和添加剂 VC 对 SEI 膜成膜机制的作用以及电化学循环对石墨负极 SEI 膜的影响。主要结论如下：

（1） 在扣式电池中，石墨负极首次阴极极化过程中 EIS 的 Nyquist 图中的 HFA 除了与 SEI 膜的形成有关外，还与接触阻抗有关。这一接触阻抗主要是由于集流体与集流体之间的接触导致，在三电极模拟电池中，这一接触阻抗可以得到很好的消除。因此研究石墨负极在三电极模拟电池中的首次阴极极化过程中 EIS 谱特征的变化，可用于研究 SEI 膜成膜机制；

（2） 虽然在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中水溶性粘合剂石墨负极和油性粘合剂石墨负极表面都能够形成稳定的 SEI 膜，但它们的成膜电位区间不同，在油性粘合剂石墨负极表面 SEI 膜主要在 1.0~0.6 V 之间形成，而在水溶性粘合剂石墨负极表面 SEI 膜主要在 0.8~0.55 V 之间形成；

（3） 甲醇对石墨负极性能影响与电解液中甲醇的含量有关，当甲醇杂质含量小于 0.1%时，基本不影响石墨负极的充放电循环可逆性，但大于 0.5%，则十分显著。甲醇对石墨负极性能影响的机制为，甲醇在 2.0 V 左右还原生成甲氧基锂在石墨负极表面上，形成一层初始 SEI 膜，进而影响了 EC 的还原分

解成膜过程；

（**4**） 60℃时石墨负极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中的首次阴极极化过程中，电解液不能够在石墨负极表面形成适当的 SEI 膜，从而对电解液的进一步还原分解实现有效的抑制，形成稳定的石墨负极/电解液界面。当添加 5%的 VC 后能够抑制石墨负极在 60℃下首次阴极极化过程中电解液在石墨负极表面的过度分解，进而改善石墨负极/电解液界面的稳定性。

（**5**） EIS、Raman 光谱和 XRD 对石墨负极在 1M LiPF6-EC:DEC:DMC 电解液中的电化学扫描循环过程的研究结果表明，在电化学循环伏安扫描 4~10 周范围内，SEI 膜电阻随电化学循环扫描周数的增加近似线性增长，但石墨负极/电解液界面总阻抗由于电荷传递电阻的降低而减小。石墨负极在经历电化学循环扫描后，其活性材料表层发生粉化和无定形化，石墨化程度降低；但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。

参考文献

[1] B A Johnson, R E White. Characterization commercially available lithium-ion batteries. J Power Sources, 1998,70:48-54.

[2] J M Tarascon, and M Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414: 359-367.

[3] E Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems－the solid electrolyte interphase model. J Electrochem Soc,1979,126(12):2047-2051.

[4] E Peled, D Golodnitsky. SEI on lithium, graphite, disorder carbons and tin-based alloys, P Balbuena, Y Wang (Eds.), Lithium-ion batteries Solid-electrolyte interphase, Imperial college press and world scientific pulishers,2004.

[5] K Xu. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. Chem. Rev.,2004, 104:4303-4417.

[6] B V Ratnakumar, M C Smart, S Surampudi. Effects of SEI on the kineticks of lithium intercalation. Journal of Power Sources,2001,97-98:137-139.

[7] Doron Aurbach, Maxim Koltypin, and Hanan Teller. In Situ AFM Imaging of Surface Phenomena on Composite Graphite Electrodes during Lithium Insertion. Langmuir 2002, 18, 9000-9009.

[8] D Aurbach, J S Gnanaraj, M D Levi, et al. On the correlation among surface chemistry, 3D structure, morphology, electrochemical and impedance behavior of various lithiated carbon electrodes. Journal of Power Sources,2001,97-98:92 -96.

[9] M G Scoot, A H Whitehead, J R Owen. Chemical formation of a solid electrolyte interface on the carbon electrode of a Li-ion cell. Journal Electrochem Soc,1998, 145:1506-1510.

[10] D Zane, A Antonimi, M Pasquaci. A Morphological study of SEI film on graphite electrode. Journal of Power

Sources,2001,97-98:146-150.

[11] J O Besenhard, M Winter, J Yang, et al. Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes.Journal of Power Sources,1995,54:228-231.

[12] M Inaba, Z Siroma, Y Kawatate, et al. Electrochemical scanning tunneling microscopy analysis of the surface reactions on graphite basal plane in ethylene carbonate-based solvents and propylene carbonate. Journal of Power Sources,1997,68:221-226.

[13] M R Wagner, J H Albering, K -C Moeller, et al. XRD evidence for the electrochemical formation of $Li^{+}(PC)_yC_n^{-}$ in PC-based electrolytes. Electrochem Comm,2005,7:947–952.

[14] D Aurbach, M D Levi, E Levi, et al. Failure and stabilization mechanisms of graphite electrodes. J.Phys.Chem.B, 1997,101:2195-2206.

[15] S –K Jeong, M Inaba, Y Iriyama,et al.Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries:AM study on the effects of co-solvents in ethylene carbonate-based solutions. Electrochimica Acta, 2002,47:1975-1992.

[16] E Peled, D Golodnitskya A U V Yufita. Effect of carbon substrate on SEI composition and morphology. Electrochimica Acta,2004,50:391–395.

[17] D D Macdonald, M A Rifaie, and G R Engelhardt. New rate laws for the growth and reduction of passive films. Journal of The Electrochemical Society,2001,148(9):B343-B347.

[18] V Eshkenazi, E Peled, L Burstein, D Golodnitsky. XPS analysis of the SEI formed on carbonaceous materials. Solid State Ionics,2004,170:83–91.

[19] D Aurbach. Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. J Power Sources,2000,89:206–218.

[20] J S Gnanaraj, R W Thompson, S N Iaconatti, J F DiCarlo, K M Abraham. Formation and growth of surface films on graphitic anode materials for Li-ion batteries. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005,8(2):A128-A132.

[21] C R Yang, J Y Song, Y Y Wang, C C Wan. Impedance spectroscopic study for the initiation of passive film on carbon electrodes in lithium ion batteries. J Appl Electrochem,2000,30:29-34.

[22] C Wang, A J Appleby, F E Little. Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders. Electrochimica Acta ,2001,46:1793–1813.

[23] J -S Kim, Y -T Park. Characteristics of surface films formed at a mesocarbon microbead electrode in a Li-ion battery. Journal of Power Sources,2000,91:172–176.

[24] A Funabiki, M Inaba, Z Ogumi. A.c. impedance analysis of electrochemical lithium intercalation into highly oriented pyrolytic.J Power Sources,1997,68:227-231.

[25] K Dokko, Y Fujita, M Mohamedi, M Umeda, I Uchida, J R Selman. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part II. Disordered carbon. Electrochimica Acta, 2001, 47:933–938.

[26] M Umeda, K Dokko, Y Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, J.R. Selman. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part I. Graphitized carbon. Electrochimica Acta ,2001, 47:885–890.

[27] S Zhang, P Shi. Electrochemical impedance study of lithium intercalation into MCMB electrode in a gel electrolyte. Electrochimica Acta,2004, 49:1475–1482.

[28] T Piao, S -M Park, C -H Doh, and S -I Moonb. Intercalation of lithium Ions into graphite electrodes studied by AC impedance measurements. Journal of The Electrochemical Society,1999, 146 (8): 2794-2798.

[29] Levi M D, Aurbach D. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium. J Phys Chem B,

1997,101(23):4630-4640

[30] Martinent A, Le Gorrec B, Montella C, et al. Three-electrode button cell for EIS investigation of graphite electrode. J Power Sources, 2001,97-98:83-86

[31] Chang Y -C, Sohn H -J. Electrochemical impedance analysis for lithium ion intercalation into graphitized carbons. J Electrochem Soc, 2000,147(1):50-58

[32] Holzapfel M, Martinent A, Allion F, et al. First lithiation and charge/discharge cycles of graphite materials, investigated by electrochemical impedance spectroscopy. J Electroanal Chem, 2003,546:41-50。

[33] C Wang, A J Appley, F E Little. Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powder. Electrochimica Acta,2001,46:1793-1813.

[34] Chusid O, Ein-Eli Y, Aurbach D, et al. Electrochemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium battery electrolyte systems. J Power Sources, 1993,43(1-3):47-64.

[35] C Wang, A J Appleby, F E Little. Irreversible capacities of graphite anode for lithium-ion batteries. J Electroanal Chem,2002,519:9-17.

[36] M -S Zheng, Q-F Dong, H -Q Cai, et al.. Formation and influence factors of solid electrolyte interphase film on the negative electrode surface in lithium-ion batteries. J Electrochem Soc,2005,152(11): A2207-A2210.

[37] Ein-Eli Y. Dimethyl carbonate (DMC) electrolytes-the effect of solvent purity on Li-ion intercalation into graphite anodes. Electrochem Comm,2002,4(8):644-648.

[38] J Vetter, P Novák, M R Wagner, C Veit, K –C Möller, J O Besenhard, M Winter, M Wohlfahrt-Mehrens, C Vogler, A Hammouche. Aging mechanisms in lithium-ion batteries.J Power Sources,2005,147:269-281.

[39] D Aurbach, B Markovsky, A Rodkin, M Cojocaru, E Levi, H –J Kim. An analysis of rechargeable lithium-ion batteries after prolonged cycling.Electrochimica Acta,2002,47:1899-1911.

[40] Kim Y O, Park S M. Intercalation mechanism of lithium ions into graphite layers studied by nuclear magnetic resonance and impedance experiments. J Electrochem Soc,2001,148:A194-A199.

[41] MO Yao-wu , XIA Yi-ben , HUANG Xiao-qin et al (莫要武, 夏义本, 黄晓琴等) . Acta Physica Sinica (物理学报) , 1997 , 46 (3):618-624.

[42] HAO Zhao-yin , CHEN Yu-fei , ZOU Guang-tian(郝兆印, 陈宇飞, 邹广田) . Synthetic Diamond (人工合成金刚石) . Changchun : Jilin University Press (长春: 吉林大学出版社) , 1996. 70.

第四章 $LiCoO_2$ 正极/电解液界面特性研究

锂离子电池中电极表面 SEI 膜对电池的电化学性能有重要影响，是锂离子电池研究的热点之一。目前有关负极表面 SEI 膜的性质及对电池性能的影响已有大量和较为深入地研究，但对正极表面上 SEI 膜关注较少[1]。事实上,在正极表面亦可生成 SEI 膜,这层钝化膜在正极电化学循环过程中同样具有十分的作用，它能够阻止电解液组分在正极表面进一步发生反应，提高它们的氧化电位[2]；但也增加了正极/电解液的界面阻抗，降低电池的可逆容量和循环效率[3,4]。但相对负极表面的 SEI 膜来说，正极表面 SEI 膜对电化学性能表观的影响不明显，厚度较薄，直接观察有困难，一直未能引起足够的重视，直到近期这方面的工作才逐渐开展，尚未较系统地开展对正极表面 SEI 膜性质及其对电极电化学性能影响的研究。研究正极表面的 SEI 膜是对研究负极表面的 SEI 膜的继续。深刻了解正极表面 SEI 膜的形成机理及特征,并结合对负极表面 SEI 膜的认识,有利于深入认识两极间相互作用规律，整体评价 SEI 膜在锂离子电池中的作用,同时也为进一步改善锂离子电池的性能提供一种更为全面的理论指导。

$LiCoO_2$是目前最为重要的锂离子电池正极材料之一。自从20世纪80年代初，Goodenough研究小组提出使用具有层状结构的$LiCoO_2$作为二次锂电池的正极材料，以及1990年日本SONY公司开发出以$LiCoO_2$作为正极材料的商品化锂离子电池以来，$LiCoO_2$一直是商品化锂离子电池的主导正极材料[5-7]。在已知的正极材料中，它在可逆性、放电容量、充电效率和电压的稳定性等各方面综合性能最好。$LiCoO_2$为α-$NaFeO_2$型六方结构，属于R-3m空间群，其特有的层状结构有利于锂离子在由CoO_6 八面体形成的二维空间里进行可逆的嵌入脱出反应。其结构如图4-1所示，其中O^{2-}作面心立方紧密堆积，Li^+与Co^{3+}交替占据岩盐结构(111)层面的3a与3b位置，O-C-O层内原子以强键结合，而层间则靠范德华力来维持，由于这种范德华力较弱，锂离子的存在恰好可以通过静电作用来维持层状结构的稳定。但是锂离子从$LiCoO_2$ 中可逆嵌入脱出的量最多为0.5个单元，超出0.5个单元，$Li_{1-x}CoO_2$ 结构将不稳定，钴离子将从其所在位置迁移到锂离子所在位置上，造成不可逆的结构变化，并且容易与电解液发生氧化还原反应，形成更大的不可逆容量损失，因此在实际的锂离子电池中，$Li_{1-x}CoO_2$ 的嵌入脱出范围为$0 \le x \le 0.5$，

最大比容量为156 mAh/g，充电电压的上限为4.2 V，在此范围内$LiCoO_2$具有较平稳的电压平台（~3.9 V），而且充放电过程中的不可逆容量损失较小，循环性能较好。

基于以上考虑，本章选取 $LiCoO_2$ 作为锂离子电池正极活性材料，以目前商品化锂离子电池使用最广泛的基础电解液 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC (体积比，1:1:1)为电解液，研究了 $LiCoO_2$ 正极表面 SEI 膜在贮存和随后首次嵌脱锂过程中随电极电位的变化，电荷传递电阻随电极电位的变化，感抗产生的机制，电子电导率随电极电位的变化等过程，以及无外加电压条件下贮存对 $LiCoO_2$ 正极循环性能的影响等。

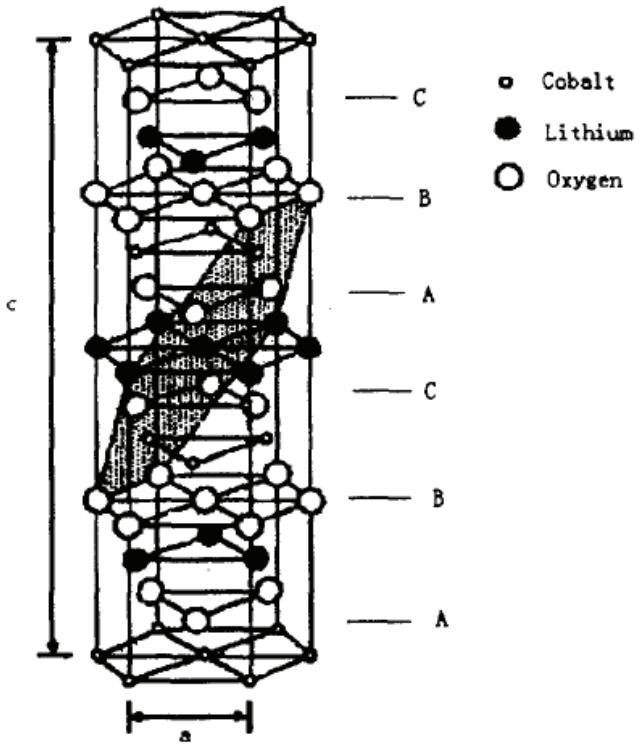

图 4-1 层状 $LiCoO_2$ 的结构示意图

4.1 $LiCoO_2$ 正极界面特性的电化学阻抗谱研究

与锂离子电池碳负极表面 SEI 膜不同的是，正极材料表面往往存在初始的 SEI 膜，在正极与电解液接触过程中（无外加电压条件下），初始 SEI 膜以及正极活性材料本身均会自发地与电解液发生反应，导致初始 SEI 膜的组成和厚度发生改变形成覆盖在正极表面的 SEI 膜，且在随后的充放电循环过程中 SEI 膜还会

进一步变化[8]。类似对锂电极或石墨电极/电解液界面现象的早期研究，迄今报道的对正极/电解液界面的研究工作多集中在运用光谱学方法表征 SEI 膜的组成和推测其形成机制[8-15]。电化学阻抗谱(EIS)是研究电极/电解质界面发生的电化学过程的最有力工具之一，已被广泛地应用于石墨负极表面 SEI 膜成膜过程的表征，它也应该能够表征正极表面 SEI 膜的成膜过程[8]，尤其是正极表面 SEI 膜自发反应成膜的过程，但这一工作迄今未见文献报道。此外，在文献中的研究工作多采用为特定目的自行制备的电极，它与商品化锂离子电池中的电极在组成和制备条件方面往往存在一定的差异。为了加强论文实验结果与实际商品化锂离子电池的相关性，以及使本论文的研究结果更具普遍性，在本节中我们按照商品化锂离子电池 $LiCoO_2$ 正极的组成和制备条件制备了 $LiCoO_2$ 正极。$LiCoO_2$ 正极按 92%的活性材料、5%的 PVDF－HFP 粘合剂和 3%的导电碳黑的质量百分比组成，在厦门大学宝龙电池研究所的锂离子电池中试生产线上制备，电化学实验在自制三电极玻璃电解池中完成。运用 EIS 研究其在电解液中的贮存和首次脱锂过程，重点探讨 SEI 膜的成膜机制以及感抗产生的原因。

4.1.1 $LiCoO_2$ 正极首次脱锂过程中 EIS 谱的基本特征

图 4-2 为 $LiCoO_2$ 正极随电极电位 E 升高其 EIS 谱的变化。可以看出，新制备的 $LiCoO_2$ 正极在电解液中的开路电位为 3.5 V，其 EIS 谱(Nyquist 图)在整个测试频率范围内可分为两部分，即高频区域的小半圆和中低频区域的一段圆弧。Aurbach 等人[16,17]指出，高频区域的半圆与 SEI 膜有关，中低频区域的圆弧与巨大的电荷传递电阻和双电层电容有关。随着 E 的升高，中低频区域圆弧的曲率半径不断减小，3.85 V 时近似为一个半圆。3.9 V 时的 EIS 由三部分组成，即高频区域与 SEI 膜有关的半圆（high frequency arc, 简称 HFA），中频区域与电荷传递电阻和双电层电容有关的半圆（middle frequency arc，简称 MFA）以及低频区域反映锂离子固态扩散过程的斜线。3.95 V 时 EIS 的一个重要特征就是在中高频区域出现与感抗相关的半圆（inductive loop,简称 IL），至 4.0 V 时 EIS 由 4 个完全相互分离的区域组成，即 HFA、IL、MFA 以及低频区域斜线。4.3 V 时 EIS 中 IL 和低频区的斜线消失，MFA 再次演变为一段圆弧，说明此时已不存在锂离子的脱出过程。

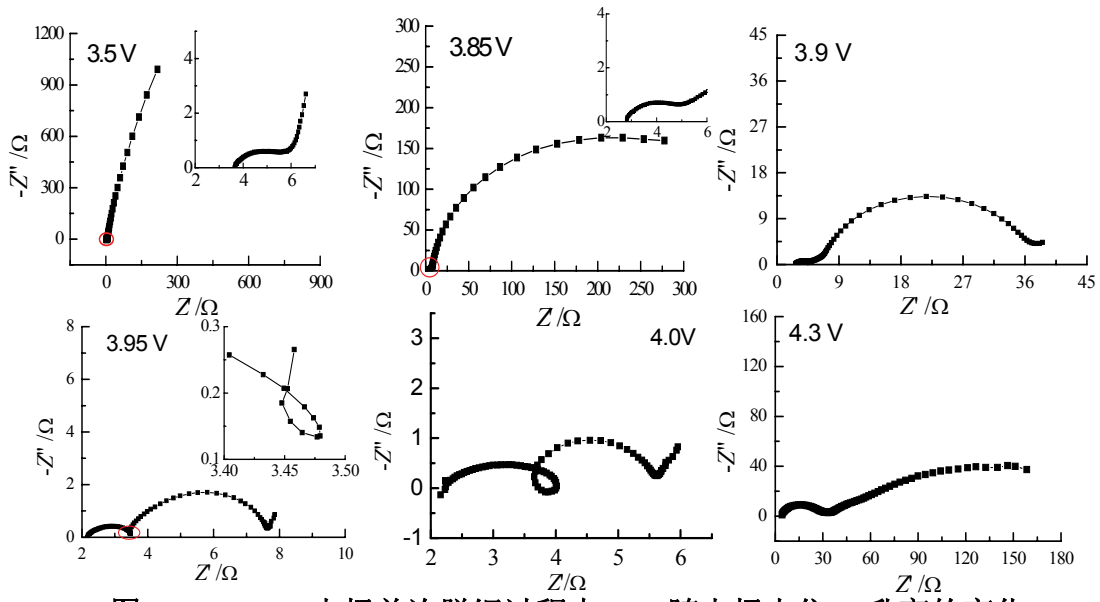

图 4-2 $LiCoO_2$ 电极首次脱锂过程中 EIS 随电极电位 *E* 升高的变化。

4.1.2 等效电路的选取

根据实验结果，我们提出$LiCoO_2$正极在电解液中贮存和首次脱锂过程中EIS等效电路如图4-3所示。其中R_s代表欧姆电阻，R_{SEI}、R_{ct}和R_L分别为SEI膜电阻、电荷传递电阻和与电感对应的电阻，L为电感，SEI膜电容C_{SEI}、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_{dl}和Q_D表示。

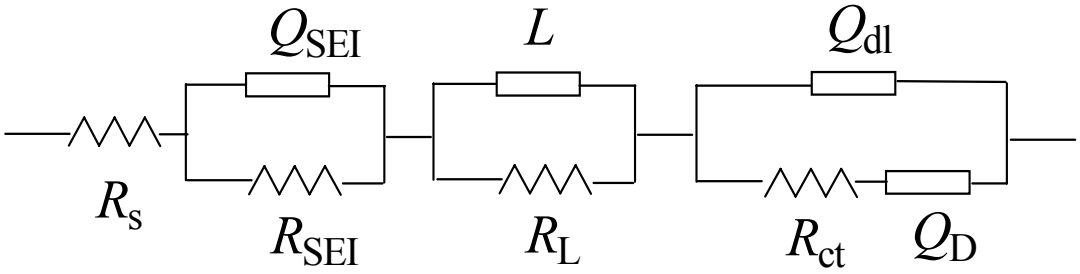

图 4-3 $LiCoO_2$ 电极在电解液中贮存和首次脱锂过程中 EIS 的等效电路。

图 4-3 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 4-4 所示，拟合得到的等效电路中各个参数列于表 4-1 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一般小 15%。

表 4-1 4.05 V 时 EIS 拟合获得的等效电路参数值

Parameter	Value	Uncertainty
R_s (Ω)	0.83486	4.6865%
R_{SEI} (Ω)	2.253	2.5793%
Q_{SEI}-n	0.50358	2.505%
Q_{SEI}-Y_0 (F)	0.0035728	12.403%
R_{ct} (Ω)	2.572	1.8635%
Q_{dl}-n	0.96045	1.3457%
Q_{dl}-Y_0 (F)	0.02422	2.6441%
Q_D-n	0.66819	3.7617%
Q_D-Y_0 (F)	5.929	7.5729%
L (H)	0.0057467	4.1055%
R_L (Ω)	2.561	4.6607%
χ^2	8.5031E-4	

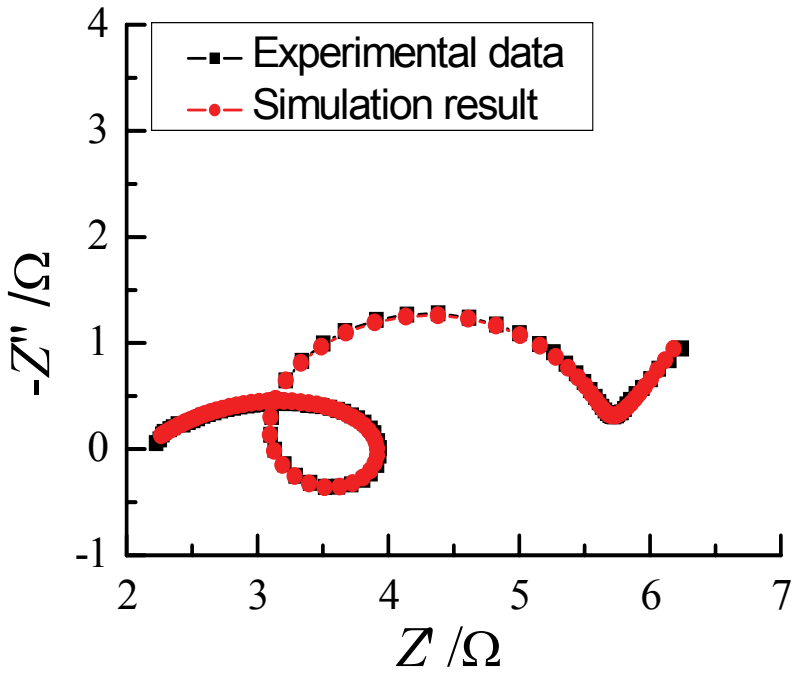

图 4-4 4.05V 时 EIS 实验数据与使用图 4-3 所示等效电路模拟结果对比。

4.1.3 $LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存和首次脱锂过程中 SEI 膜的生长规律

图 4-5 和图 4-6 分别为 $LiCoO_2$ 正极在电解液中浸泡和首次脱锂过程中，R_{SEI}、Q_{SEI}-n 和 Q_{SEI}-Y_0 随浸泡时间 t 和电极电位 E 的变化。根据 SEI 模型，SEI 膜的电阻 R_{SEI} 和电容 C_{SEI} 与 SEI 膜的电阻率 ρ 和介电常数 ε 的关系如方程式(3-2)和(3-3)所示。从图 4-5 可以看出，R_{SEI} 随 t 增加不断变大，但其增长速率逐渐减小。显示一方面随 t 延长 $LiCoO_2$ 正极表面 SEI 膜不断增厚；另一方面 $LiCoO_2$ 正极表面 SEI 膜的形成反过来抑制 $LiCoO_2$ 正极与电解液之间的自发反应。Q_{SEI}-Y_0 随 t 延长而增大，指示 SEI 膜介电常数 ε 随 t 延长而增大，说明 $LiCoO_2$ 正极和电解液之间的自发反应主要生成一些高介电常数的有机碳酸锂化合物，这与 Wang 等人[14,15]用傅立叶变换红外和拉曼光谱研究的结果一致。Q_{SEI}-n 随 t 延长而减小，对应 SEI 膜均匀程度降低，可能与高介电常数的有机碳酸锂化合物的生成有关。此外，随 t 延长至 2 小时后，Q_{SEI}-n 小于 0.5，这可能反映了 $LiCoO_2$ 正极表面由于 SEI 膜的自发成膜变得异常不均匀和粗糙。

图 4-6 的结果显示，$LiCoO_2$ 正极在首次脱锂过程中，3.8V 以下，随 E 升高，R_{SEI}、Q_{SEI}-n 和 Q_{SEI}-Y_0 基本保持不变，表明 $LiCoO_2$ 正极经过在电解液中的长时间浸泡表面已经具有一定的稳定性。3.8~3.9V 之间，R_{SEI} 和 Q_{SEI}-Y_0 缓慢减小，Q_{SEI}-n 缓慢增大；3.9~3.95V 之间 R_{SEI} 和 Q_{SEI}-Y_0 急剧减小，Q_{SEI}-n 急剧增大，上述现象一般归因于 SEI 膜的可逆坍塌，由于缺乏显微学方面的证据，产生这一现象的原因和机制有待进一步研究[1]。比较图 4-5 和图 4-6，$LiCoO_2$ 正极在首次脱锂过程中 R_{SEI}、Q_{SEI}-n 和 Q_{SEI}-Y_0 的变化规律与 $LiCoO_2$ 正极在电解液中浸泡过程中的变化规律相反，由此推测 SEI 的可逆坍塌主要是由于 SEI 膜的可逆溶解造成。4.0~4.15 V 之间，R_{SEI} 和 Q_{SEI}-Y_0 缓慢增大，Q_{SEI}-n 缓慢减小，这可能与锂离子脱出过程中 $LiCoO_2$ 正极发生的可逆相变有关。4.2 V 以上，R_{SEI} 和 Q_{SEI}-n 快速增大，Q_{SEI}-Y_0 快速减小，指示 SEI 膜快速增厚，这一现象显然是由于有机溶剂的过充电氧化造成的，因此 $LiCoO_2$ 正极的充放电过程必须严格控制在 4.2 V 以下。

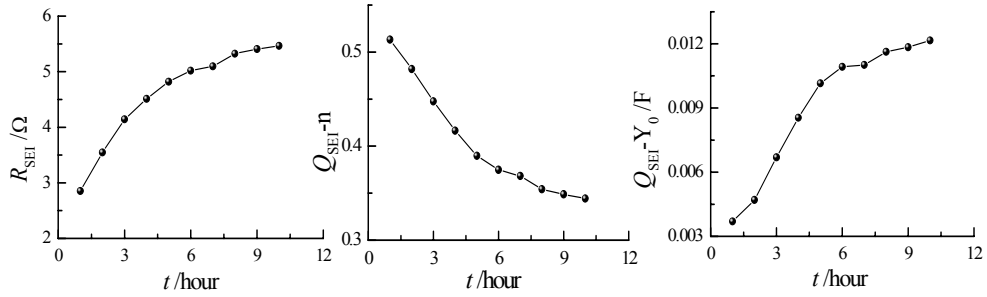

图 4-5 $LiCoO_2$ 电极在电解液中浸泡过程中，R_{SEI}、Q_{SEI}-n 和 Q_{SEI}-Y_0 随浸泡时间 t 延长的变化。

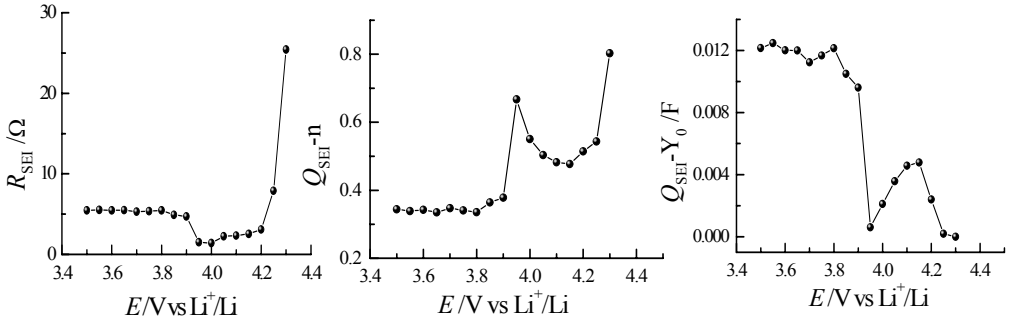

图 4-6 $LiCoO_2$ 电极在首次脱锂过程中，R_{SEI}、Q_{SEI}-n 和 Q_{SEI}-Y_0 随电极电位 E 升高的变化。

4.1.4 $LiCoO_2$ 正极在充电过程中感抗产生机制分析

从图 4-2 可以看出，与感抗相关的半圆（IL）首先出现在 3.95 V，即发生部分锂离子脱出的电位区域。当电位高于 4.3 V 时，即锂离子全部脱出后（对应于 $Li_{1-x}CoO_2$, x=0.5 时），IL 消失。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 IL 的合理解释应该为：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锂离子脱出过程中的不均衡性，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 $Li_{1-x}CoO_2$（$0<x<0.5$）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。因此这一局域浓差电池在 $LiCoO_2$ 正极充电过程中产生阻止锂离子从 $LiCoO_2$ 正极中脱出的感应电流，上述情况符合感抗产生的条件。为了更好地认识 $Li/LiCoO_2$ 电池体系中存在的 IL，我们在图 4-7 中给出 $LiCoO_2$ 电极中 $LiCoO_2/Li_{1-x}CoO_2$ 局域浓差电池模型的示意图。在 $LiCoO_2$ 正极充电过程中，伴随锂离子的脱出 $LiCoO_2/Li_{1-x}CoO_2$ 局域浓差电池会不断地渗

漏电流，直至锂离子完全脱出（对应于 $LiCoO_2$ 全部转变为 $Li_{0.5}CoO_2$），即 $LiCoO_2$ 正极内部不再存在锂离子的浓差极化。因此 $LiCoO_2$ 正极表面的这一 SEI 膜也可称为“渗漏 SEI 膜”（Leaky SEI）。以上分析表明，本文提出的 $Li/LiCoO_2$ 电池体系中感抗的 $LiCoO_2/Li_{1-x}CoO_2$ 局域浓差电池机制可以较好地解释所得的实验结果。值得指出的是，Gnanaraj 等人[18]将 Li/C 电池体系中的感抗也归因于存在 LiC_6/C_6 浓差电池。根据以上局域浓差电池模型，我们可以预测伴随锂离子的脱出，当 $LiCoO_2$ 正极中一半的 $LiCoO_2$ 转变为 $Li_{0.5}CoO_2$ 时，即锂离子的浓差极化达到最大值时，由 $LiCoO_2/Li_{1-x}CoO_2$ 局域浓差电池产生的感抗会出现一个极大值。图 4-8 中的实验结果显示 R_L 和 L 随 E 升高出现一个极大值，进一步证明了在 $Li/LiCoO_2$ 电池体系中感抗是由于存在 $LiCoO_2/Li_{1-x}CoO_2$ 局域浓差电池引起。

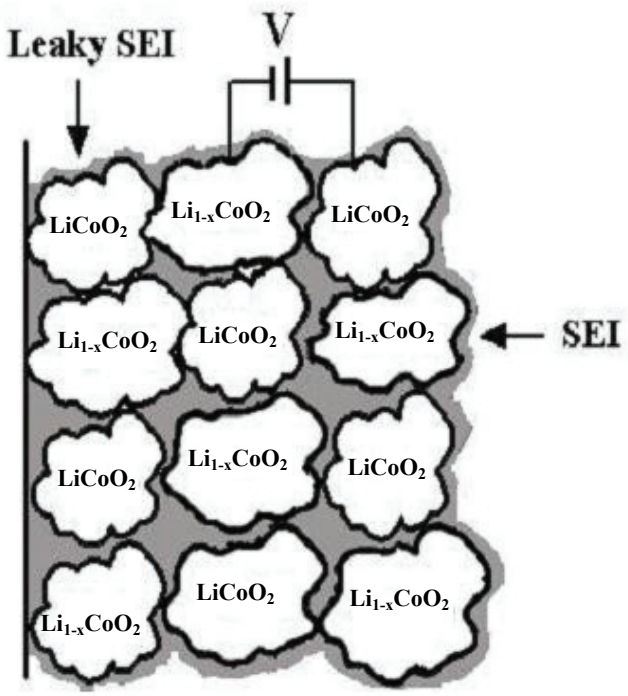

图 4-7 $LiCoO_2$ 电极在首次脱锂过程中，局域浓差电池模型示意图

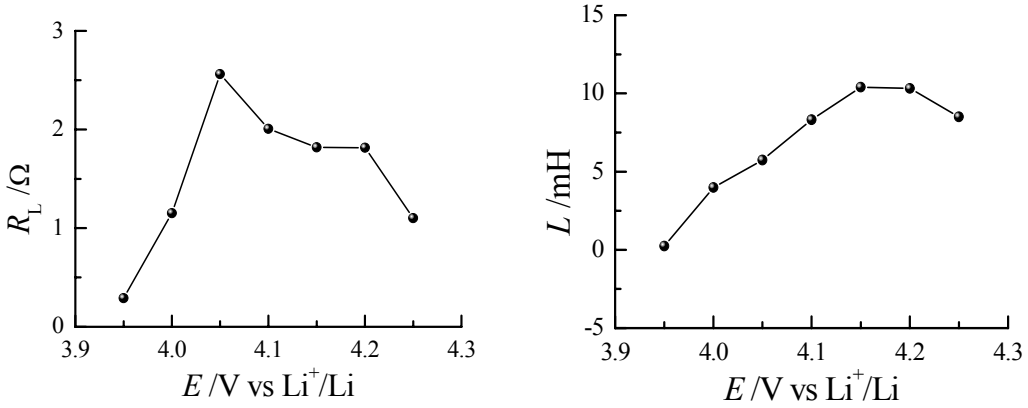

图 4-8 $LiCoO_2$ 电极在首次脱锂过程中，R_L 和 L 随 E 升高的变化。

4.1.5 电荷传递电阻随电极电位变化的分析

电荷传递电阻 R_{ct} 的一般表达式如（4-1）式所示。

$$R_{ct} = \frac{1}{\partial I_f / \partial E} \tag{4-1}$$

其中 $\partial I_f / \partial E$ 为在稳态条件下，法拉第电流对电极电位的偏微分。众所周知[19]，对于受阻滞扩散条件（blocking diffusion conditions）限制的嵌入过程，稳态即意味着平衡状态。因此电荷传递电阻可表示为：

$$R_{ct} = \frac{1}{fFAv_0} \tag{4-2}$$

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)，A 为具有电活性的电极表面积，v_0为平衡时嵌入反应的交换速度。因此 Av_0能够通过（4-2）式进行计算。图 8 为 $LiCoO_2$ 正极在首次脱锂过程中，实验测得 $\ln R_{ct}$ 随 E 升高的变化。可以看出，在 4.05 V 以上的高电位区域 $\ln R_{ct}$ 与 E 呈线性关系，即v_0与 E 呈指数关系，从而：

$$v_0 = k\exp(-\alpha fE) \tag{4-3}$$

从图 4-9 中的直线斜率计算得到$\alpha = 0.5$，这一数值与电化学动力学中电荷传递的对称因子基本一致。我们进一步将公式（4-3）与基于嵌入等温式（insertion isotherm）的嵌入过程交换速率理论表达式进行对比。如果假定锂离子嵌入过程的非理想行为是由嵌入 $LiCoO_2$ 正极的锂离子之间、锂离子与嵌锂空位之间的相

互作用造成的，则弗鲁姆金等温式（Frumkin isotherm）可适用于锂离子嵌入 $LiCoO_2$ 正极的过程[20,21]。在上述假设下，交换速率可表示为：

$$v_0 = K_r M^+ c_T (1-x)\exp(-\alpha_r g x) = K_o c_T x \exp(\alpha_0 g x) \tag{4-4}$$

式中 K_r 和 K_o 分别为氧化和还原反应的电荷传递速率常数：

$$K_o = k_o \exp(\alpha_o f E)，\quad K_r = k_r \exp(-\alpha_r f E)，\quad \alpha_o + \alpha_r = 1 \tag{4-5}$$

其中 M^+为电解液中锂离子的本体浓度，c_T 为嵌入 $LiCoO_2$ 的锂离子最大浓度。α_o 和 α_r 分别为氧化和还原反应的对称因子。g 为弗鲁姆金参数，g>0 和 g<0 分别对应嵌入 $LiCoO_2$ 正极的锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互排斥和吸引作用。

假定（4-5）式中 g=0, 即假定不存在嵌入 $LiCoO_2$ 正极的锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互作用，我们可得到兰格谬尔嵌入等温式（Langmuir insertion isotherm）。显然，公式（4-3）只是公式（4-4）的极限形式，即在锂离子嵌入量很少的情况下（$x\to 0, E\to\infty$）, 可得出 $k = k_r M^+ c_T$，以及 $\alpha = \alpha_r$。从以上讨论可以得到，在锂离子嵌入量很少的情况下，兰格谬尔嵌入等温式和弗鲁姆金嵌入等温式均可较好地描述锂离子在 $LiCoO_2$ 正极中的嵌脱过程。

如果同样假定（4-4）式中 g=0 及 M^+=1, 同时引入标准交换速率常数 k_s 这一物理量。从（4-4）式可得

$$v_0 = k_s x^{0.5}(1-x)^{0.5}，\quad k_s = k_r \exp(-\alpha_r f E_0) = k_o \exp(-\alpha_o f E_0)，\quad E_0 = \frac{1}{f}\ln\frac{k_o}{k_r} \tag{4-6}$$

将（4-6）式代入（4-2）式得

$$R_{ct} = \frac{1}{fFAk_s x^{0.5}(1-x)^{0.5}} \tag{4-7}$$

（4-7）式预示，当 x=0.5 时 R_{ct} 存在极小值，当 x<0.5，R_{ct} 随 x 减小而增大，x>0.5，R_{ct} 随 x 增大而增大。可以看出，公式（4-7）能够较好的解释图 4-9 中 3.7 V 以上 $\ln R_{ct}$ 随 E 升高发生的变化的实验结果。3.7 V 以下，$\ln R_{ct}$ 随 E 升高发生的变化情况与公式（4-7）不完全符合，可能与此时 $LiCoO_2$ 正极处于锂离子完全嵌满的状态，嵌入 $LiCoO_2$ 正极的锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间存在强相互作用有关。

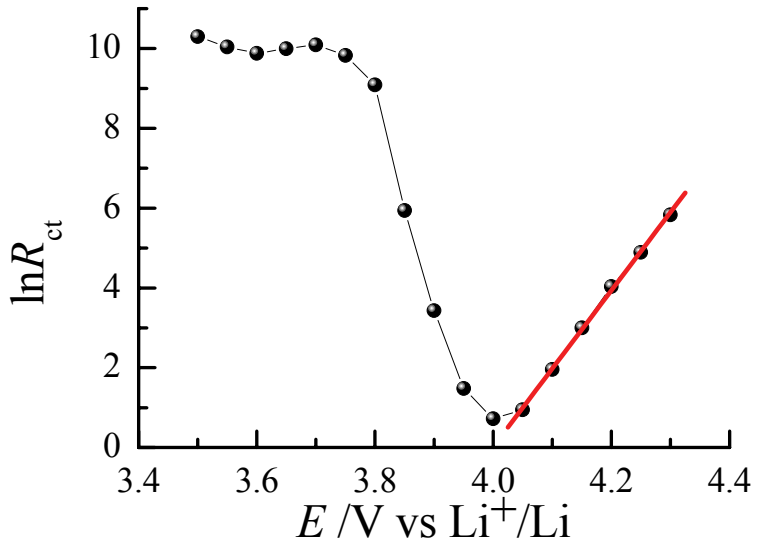

图 4-9 $LiCoO_2$ 在首次脱锂过程中，$\ln R_{ct}$ 随 E 升高的变化。

4.2 $LiCoO_2$ 正极电子和离子传输特性的 EIS 研究

在过去10年中，$LiCoO_2$及其衍生物$Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$作为锂离子电池的正极材料得到了广泛深入的研究，但关于它们的电子电导率、电子结构和相变及其对电化学性能的影响的认识仍然亟待深入[22-25]。已有的研究结果指出，在锂离子脱出的初期阶段(Li_xCoO_2, $0.75<x<0.95$)，$LiCoO_2$及其衍生物$Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$电极存在电子电导率急剧变化的过程，引起它们从绝缘体向金属转变(metal-insulator transitions),即当$x>0.95$时，Li_xCoO_2表现为半导体导电性质，当$x<0.75$时，Li_xCoO_2表现为金属导电性质[6,26-28]。

通常锂离子嵌入$LiCoO_2$正极过程中EIS的Nyquist图由三部分组成，即高频区域与中频区域各存在一个半圆，和低频区域给出一条斜线。目前人们已普遍接受[16,17,29-31]，高频区域半圆与SEI膜有关，中频区域半圆与电荷传递过程有关，低频区域的直线则反映了锂离子在$LiCoO_2$正极中的扩散。然而Croce研究小组认为[32-37]，EIS的研究结果应该能够反映$LiCoO_2$由金属－绝缘体转变引起的电极界面阻抗急剧变化的过程，即$LiCoO_2$在脱锂状态下(delithiated state)EIS的Nyquist图中应存在一与电子电导率相关的半圆，从而EIS的Nyquist图应由四个部分组成：高频区域、中频区域和低频区域各存在一个半圆，更低频区域给出一条斜线。他们认为HFA与SEI膜相关，MFA与电荷传递过程相关，低频区域半圆（Low frequency arc, 简称LFA）则与电子电导率有关。但是他们的实验结果与前人的结果类似，

在EIS的Nyquist图中几乎都观察不到三个明显分离的半圆，这在采用等效电路进行拟合时将带来较大的随意性和不确定性。此外，他们在低电位下(3.7 V以下)获得的$LiCoO_2$及其衍生物$Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$正极的EIS结果与前人的研究结果也一致，均由两部分组成，即高频区域与SEI膜相关的半圆和低频区域的一段圆弧，但他们将人们通常归因于电荷传递过程或电极阻滞行为的这一圆弧归因于$LiCoO_2$正极电子电导率的变化。在我们前面的研究结中，也没有观察在EIS的Nyquist图中存在一个与电子电导率相关的半圆，理论分析表明，低频区域半圆大小随电极电位的变化规律与电荷传递电阻随电位的变化规律比较一致。

$LiCoO_2$正极一般是由活性材料、导电剂和粘合剂组成的复合电极，其电子电导率必然首先受到导电剂含量和$LiCoO_2$正极薄膜与集流体之间的接触等方面的影响。因此，只有当$LiCoO_2$正极含有足够的导电剂并且$LiCoO_2$正极薄膜与集流体之间具有良好接触时，即完全消除$LiCoO_2$正极本身导电性因素带来的影响后，才可能观察到$LiCoO_2$正极活性材料的电子电导率随电极电位的变化。此外，$LiCoO_2$正极在电解液中贮存过程中，其活性材料会自发地与电解液发生反应，形成覆盖在其表面的SEI膜，并伴随锂离子从$LiCoO_2$正极活性材料中的自发脱出，生成电化学惰性的Co_3O_4[14,15,38]，上述过程可能导致$LiCoO_2$正极的电子电导率发生较大的变化。基于以上考虑，本节中我们制备了导电剂和粘合剂含量均较高的(质量比分别为10%)$LiCoO_2$正极，$LiCoO_2$正极按80%的活性材料、10%的PVDF－HFP粘合剂、7%的石墨和3%碳黑的质量百分比组成，电解液仍为1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC，阻抗测试实验仍然在三电极模拟电池中完成。同时为了确保$LiCoO_2$正极薄膜与集流体之间良好的接触，将涂膜干燥后的$LiCoO_2$正极在滚轧机上进行了严格的滚压处理。运用EIS研究了所制备的$LiCoO_2$电极在电解液中贮存以及随后的充放电过程，获得了$LiCoO_2$正极的电子电导率和SEI膜在$LiCoO_2$正极在电解液中贮存以及随后的充放电过程中的变化规律。

4.2.1 $LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存和充放电过程中 EIS 谱的基本特征

$LiCoO_2$ 正极在电解液中开路电位(3.5 V)下贮存 3 和 6 小时的 Nyquist 图在整个测试频率范围内可分为两部分，即高频区域的一个小半圆和低频区域的一段圆弧（如图 4-10(a)所示），这与文献报道的结果相一致[1617,29-37]，与我们前面的研究结果也基本相同。如前所述[16,17,29-31]，高频区域的半圆与 SEI 膜有关，低频区

域的圆弧则与巨大的电荷传递电阻和双电层电容有关，但 Croce 等人将低频区域的这段圆弧归因于 $LiCoO_2$ 正极电子电导率的变化[32-37]。

我们发现，当 $LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存 9 小时在 EIS 的中频区域出现了另外一个半圆（MFA），随贮存时间进一步延长至 42 小时的过程中，MFA 不断增大，但 EIS 的基本特征不再发生变化，如图 4-10(b)所示。这一奇特的实验结果迄今尚未见文献报道。显然上述 MFA 的出现与贮存过程中 $LiCoO_2$ 正极活性材料与电解液组分的相互作用有关并与我们的分析结果相一致，即 $LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存过程中 SEI 膜的自发成膜和电化学惰性物质 Co_3O_4 的生成会导致电子电导率发生较大变化。显然如按 Croce 等人的观点，MFA 与电荷传递过程相关，则无法解释上述现象。因此，从目前已有的知识来看，$LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存 9 小时以后 EIS 中出现的 MFA 只能归因于电子电导率的变化。从图 4-10(b) 中得到，$LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存 9 小时以后的 EIS 由三部分组成，即高频区域与 SEI 膜相关的半圆，中频区域与电子电导率相关的半圆，以及低频区域与电荷传递电阻和双电层电容相关的一段圆弧。

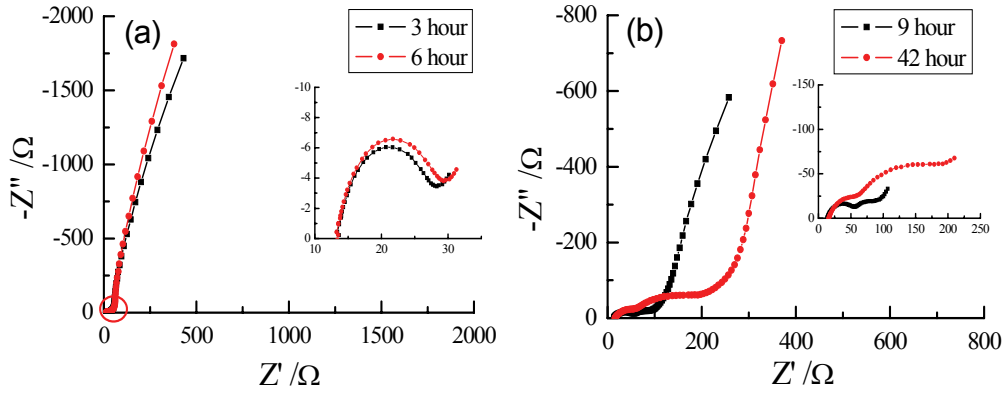

图 4-10 $LiCoO_2$ 电极在电解液中随贮存时间延长 EIS 的变化，(a)和(b)中的插图分别为 10^5-50 Hz 和 10^5-0.5 Hz 区域的放大图。

图 4-11 为 $LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存 42 小时后，EIS 随电极电位升高的变化。可以观察到，随极化电位升高（即充电过程），在 3.85 V 以前 EIS 的基本特征与在电解液中贮存 9 小时后的基本特征相同；3.9 V 时 MFA 急剧变小。由于此时 SEI 膜的阻抗值仍然较大，在 EIS 中频区域观察不到一个完整的半圆，而表现为一小段圆弧，而低频区域与电荷传递过程相关的一段圆弧则演变为一个较为完整的半圆；3.95 V 时 EIS 的低频区域出现了与锂离子在电极材料中扩散相关的斜线，此时 EIS 由四部分组成：HFA、MFA 和 LFA 以及低频区域与扩散相关的斜

线。电极极化电位进一步升高至 4.35 V 的过程中，EIS 谱的基本特征不再发生明显变化，与充电过程中 3.95 V 的 EIS 谱的基本特征相同。

图 4-12 为放电(即电极电位降低)过程中 EIS 的变化。实验中首先以 20 μV•s^{-1} 的速度将电极电位线性扫描至 4.35 V，随后测试放电过程中 EIS 的变化。可以看出，4.35 V 时在 EIS 中观察不到三个相互分离的半圆，这是由于 HFA 和 MFA 的半径太小，两者融合成为一个半圆所致；随电极电位降低至 3.95 V，EIS 谱的基本特征与 4.35 V 时基本相同；3.9 V 时 EIS 谱的特征与充电过程中 3.9 V 时 EIS 谱的特征相似，MFA 演变为一段圆弧；在电极电位进一步降低的过程中，中频区域的一段圆弧逐渐演变为一个半圆，至 3.4 V 时 MFA 演变成为一个完整的半圆，而 LFA 则由一个完整的半圆，逐渐演变为一段圆弧。

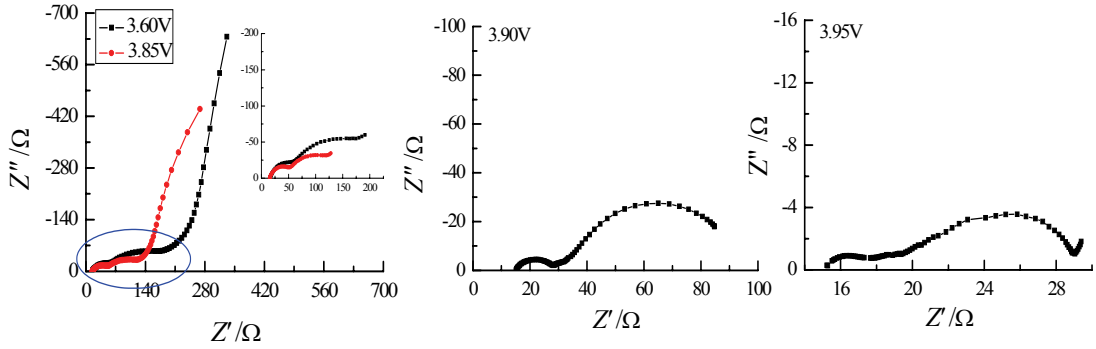

图 4-11 $LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存 42 小时后，充电过程中 EIS 的变化。插图为 10^5-0.5 Hz 范围的放大图。

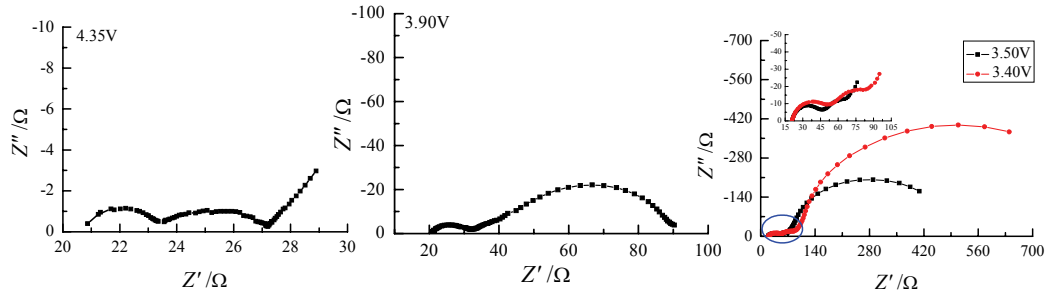

图 4-12 $LiCoO_2$ 正极放电过程中 EIS 的变化，插图为 10^5-1 Hz 范围的放大图。

4.2.2 等效电路的选取

根据实验结果，我们提出$LiCoO_2$正极在电解液中贮存和充放电过程中EIS等效电路如图4-13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，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。

拟合过程中我们根据 EIS 低频区域是否存在与扩散相关的斜线，通过添减 Q_D 实现对不同电位下 EIS 的拟合。图 4-13 所示的等效电路能较好地拟合不同电位下的 EIS 实验数据。其典型结果如图 4-14 所示，拟合中得到的等效电路参数列于表 4-2 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一般都小于 15%。

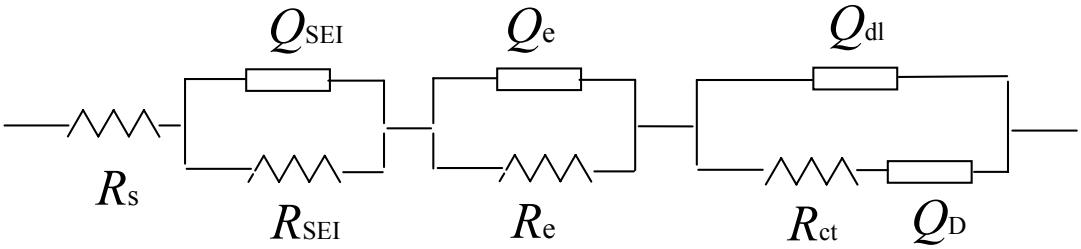

图 4-13 $LiCoO_2$ 电极在电解液中贮存和首次充放电过程中 EIS 的等效电路。

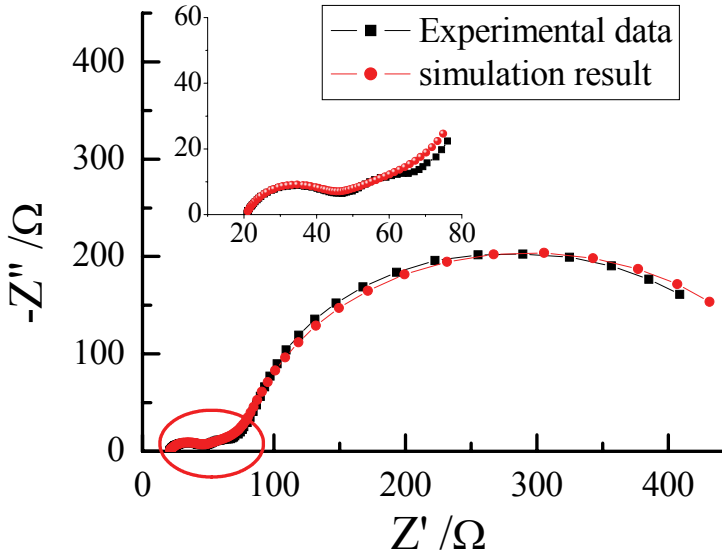

图 4-14 放电过程中 3.5 V 时 EIS 实验数据与使用图 4 所示等效电路模拟结果对比，拟合获得的参数列于表 1 中。

表 4-2 放电过程中 3.5 V 时 EIS 拟合得到的等效电路参数值。

Parameter	Value	Uncertainty
R_s	20.75	0.70549%
R_{SEI}	24.47	4.085%
Q_{SEI}-Y_0	3.4614E-5	15.903%
Q_{SEI}-n	0.77337	2.2416%
R_e	29.66	7.6092%
Q_e-Y_0	0.002062	13.736%
Q_e-n	0.69975	5.9917%
R_{ct}	465.2	1.775%
Q_{dl}-Y_0	0.0084102	1.3786%
Q_{dl}-n	0.91124	0.94703%
χ^2=0.0012681		

4.2.3 $LiCoO_2$ 电极在电解液中贮存过程的 EIS 等效电路分析

图 4-15 为 $LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存过程中, 从 EIS 数据获得的 R_{SEI}、R_e、Q_{SEI}-n、Q_e-n、Q_{SEI}-Y_0 和 Q_e-Y_0 随贮存时间延长的变化。R_{SEI}、Q_{SEI}-n 随贮存时间延长基本不变，但 Q_{SEI}-Y_0 随贮存时间的延长不断增大，贮存 30 小时后基本保持不变。上述结果表明，在电解液中贮存时间小于 9 小时 $LiCoO_2$ 正极表面已经形成较为完整的 SEI 膜，9-30 小时之间的贮存过程中 $LiCoO_2$ 正极表面主要发生 SEI 膜的陈化过程（aging process）。在 SEI 膜陈化过程中，SEI 膜组分如烷基碳酸锂与电解液中痕量的水反应生成 Li_2CO_3，并溶解部分 SEI 膜有机组分，导致 SEI 膜电容增加。

$LiCoO_2$ 正极在电解液里贮存过程中, 随贮存时间延长 R_e 增大，Q_e-n 基本保持不变，Q_e-Y_0 减小。上述结果表明，$LiCoO_2$ 正极的电子电导率强烈依赖于 $LiCoO_2$ 正极在电解液中的贮存时间。由于贮存过程中电极电位始终保持在 3.5 V，上述结果明确指出，$LiCoO_2$ 正极的电子电导率的变化与 $LiCoO_2$ 正极活性材料和电解液之间的相互作用有关，而不是仅与电极极化电位（锂离子的脱出量）有关。$LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存过程中， 锂离子会从 $LiCoO_2$ 正极活性材料中自发溶解，生成电化学惰性物质 Co_3O_4[14,15,38]。由此推测，$LiCoO_2$ 正极的电子电导率对 $LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存时间的依赖关系，主要归因于 $LiCoO_2$ 正极在电解液里贮存过程中活性材料发生了降解。

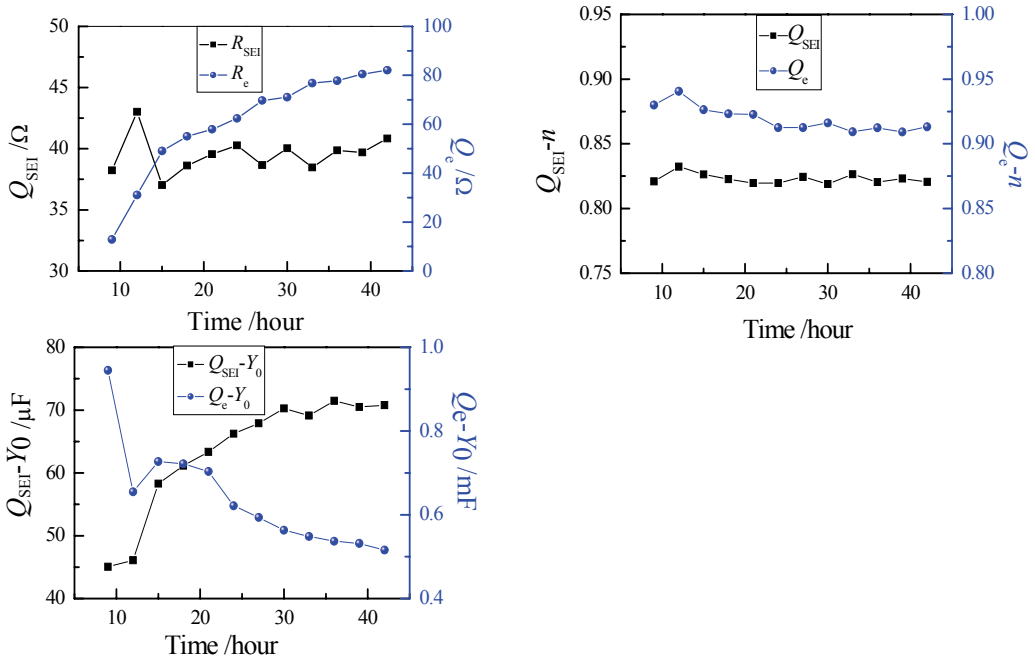

图 4-15 $LiCoO_2$ 电极在电解液中贮存，R_{SEI}、R_e、Q_{SEI}-n、Q_e-n、Q_{SEI}-Y_0 和 Q_e-Y_0 随贮存时间延长的变化。

4.2.4 $LiCoO_2$ 电极首次充放电过程的 EIS 等效电路分析

图 4-16 和 4-17 分别为 $LiCoO_2$ 正极在首次充电和放电过程中，从 EIS 数据获得的 R_{SEI} 和 R_e 随电极极化电位升高的变化。充电过程中随极化电位升高，3.8 V 以前，R_{SEI} 缓慢减小，3.8~3.95 V 之间（即锂离子从 $LiCoO_2$ 中脱出初期）R_{SEI} 快速减小，3.95 V 以后，R_{SEI} 缓慢减小；放电过程中随电极电位降低，4.0 V 以前，R_{SEI} 缓慢增大，4.0 V 以后 R_{SEI} 快速增大。上述结果表明，$LiCoO_2$ 正极表面 SEI 膜阻抗在充放电过程可逆地增大和减小，产生这一现象可能有两种原因：（1）SEI 膜的可逆坍塌（或溶解）；（2）锂离子脱出引起的 $LiCoO_2$ 正极活性材料电子电导率升高。从图 7 和 8 中可以得知，R_{SEI} 与 R_e 具有相似的变化趋势，即 R_{SEI} 的增大或减小，总是同时伴随着 R_e 的增大或减小。因此可以得出，$LiCoO_2$ 正极表面 SEI 膜阻抗在充放电过程中可逆地增大和减小，主要是由于 $LiCoO_2$ 正极活性材料电子电导率的变化引起。

$LiCoO_2$ 正极在充电过程中随极化电位升高，3.9 V 以下，R_e 快速减小；3.9 V 以上，R_e 缓慢减小，几乎保持不变。在放电过程中随极化电位降低，4.0 V 以上，R_e 缓慢增大，近乎于保持不变；4.0 V 以下，R_e 快速增大。上述现象与文献[22]报

道的 $LiCoO_2$ 正极在充电过程中的变化基本上一致，即当电位在 3.0~3.9 V 之间时，伴随锂离子的脱嵌，其电子电导率快速增大，3.9 V 以上，$LiCoO_2$ 正极电子电导率趋于不变，放电过程中 $LiCoO_2$ 正极电子电导率可逆增大。此外，在充电过程中，3.5 V 时 R_e 的值为 82 Ω，3.9 V 以上的 R_e 值在 2.5~5.0 Ω之间，与文献报道[22]的 $LiCoO_2$ 正极在充电过程中电子电导率升高了约 1~2 个数量级也相当吻合。

以上研究结果证实，将 EIS 中频区域半圆归因于电子电导率的变化，能够与 $LiCoO_2$ 正极在充电过程中伴随锂离子的脱嵌其电导率发生急剧变化相一致。

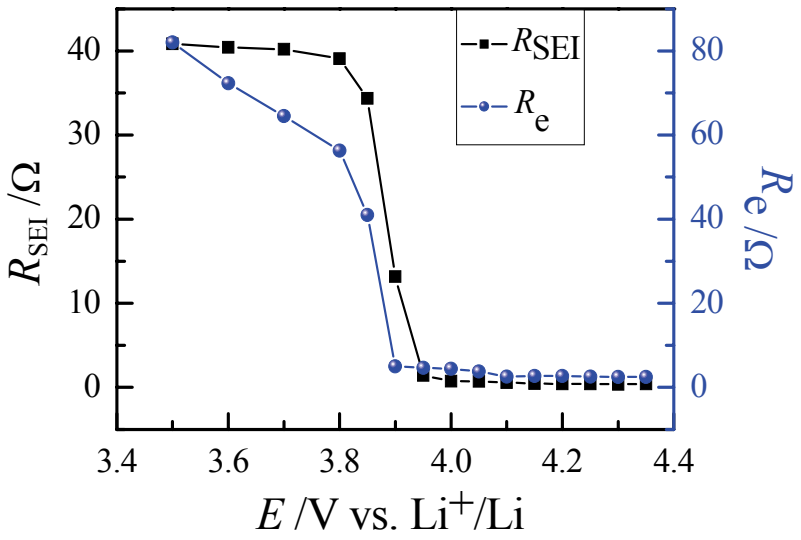

图 4-16 $LiCoO_2$ 电极在首次充电过程中，R_{SEI} 和 R_e 随电极极化电位升高的变化。

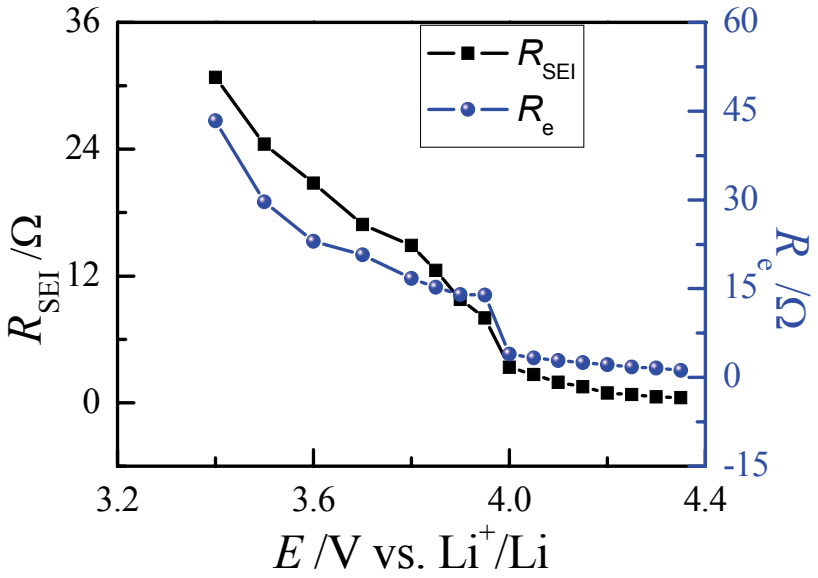

图 4-17 $LiCoO_2$ 电极在首次放电过程中，R_{SEI} 和 R_e 随电极极化电位升高的变化。

4.2.5 关于电子电导率的讨论

众所周知[39-41]，$LiCoO_2$ 是典型的 p 型半导体（带隙宽度 $E_g = 2.7eV$ ），主要靠空穴导电。对于 Li_xCoO_2，当 x<1 就具有部分充满的价带。每一个锂离子从 $LiCoO_2$ 晶格中脱出时，就会在价带中产生一个空穴，即

$$p = 1 - x \qquad (4\text{-}8)$$

其中 p 为自由空穴的浓度。当 $x < 0.75$ 时，Li_xCoO_2 中就具有足够的空穴以产生有效的屏蔽，因此在这一区域价带中的空穴发生了离域化，从而使 Li_xCoO_2 表现出金属的导电性值。上述行为可从红外吸收光谱中低波数区间清楚地观察到存在由空穴引起的强吸收而得到证实[39]。因此 $LiCoO_2$ 正极在充放电过程中，其电子电导率的变化可分为三个区域：（1）Li_xCoO_2 表现为半导体导电性质的区域；（2）空穴发生离域化的区域；（3）Li_xCoO_2 表现为金属导电性质的区域。

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

$$\sigma = pq\mu \qquad (4\text{-}9)$$

其中μ为空穴迁移率，q 为电子电荷。

电阻 R 与电导率σ有如下关系，

$$R=\frac{S}{\sigma L} \tag{4-10}$$

其中 l 为材料厚度，S 为材料面积。

如果假定 Li_xCoO_2 中不存在锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互作用，即锂离子的嵌入过程可用兰谬尔嵌入等温式（Langmuir insertion isotherm）描述时，锂离子嵌入度 x 与电极电位 E 应具有如下关系[21]，

$$x/(1-x)=\exp[f(E-E_0)] \tag{4-11}$$

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)，E 和 E_0 分别为平衡状态下电极的实际和标准电极电位。

将(4-8)代入(4-11)式可得

$$p=1/\{1+\exp[f(E-E_0)]\} \tag{4-12}$$

将(4-9)和(4-10)式代入(4-12)式整理得

$$\ln R=\ln(S/q\mu l)+\ln\{1+\exp[f(E-E_0)]\} \tag{4-13}$$

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

$$\ln R=\ln(2S/q\mu l)+\frac{1}{2}f(E-E_0) \tag{4-14}$$

由(4-14)式得知，ln$R$~E 应呈线性变化关系。

从以上分析可知，如果 EIS 的中频区域半圆与电子电导率相关，那么 lnR_e 随 E 的变化规律必然呈现为三个不同的部分，即（1）Li_xCoO_2 电导行为表现为半导体导电性质时，lnR_e~E 近似呈现线性关系；（2）空穴发生离域化时，lnR_e 随 E 的改变将发生突变；（3）Li_xCoO_2 电导行为表现为金属导电性质时，lnR_e~E 也近似为线性关系。

图 4-18 给出 $LiCoO_2$ 电极在首次充放电过程中 lnR_e 随电极极化电位升高的变化。在充电过程中，lnR_e~E 在 3.85 V 以下和 3.90 V 以上均呈现近似线性变化，3.85~3.90 V 之间 lnR_e 发生突变，其值随电位升高急剧减小。但是，无论是在 3.85 V 以下还是 3.90 V 以上，lnR_e~E 均表现为较差的线性关系，我们认为这主要归因于 $LiCoO_2$ 正极在首次充电过程中，电极表面经历了复杂的变化过程。在 $LiCoO_2$

正极的放电过程中，$\ln R_e$~E 无论在 3.95 V 以下还是 4.00 V 以上，均呈现相对较好的线性关系；3.95~4.00 V 之间 $\ln R_e$ 发生突变，其值随电位降低急剧增大。上述结果指出，我们的实验中获得的 $\ln R_e$~E 的变化规律与理论上的预测完全吻合，进一步证实了 EIS 的中频区域半圆是由于锂离子嵌脱过程中 Li_xCoO_2 电子电导率的变化所导致。

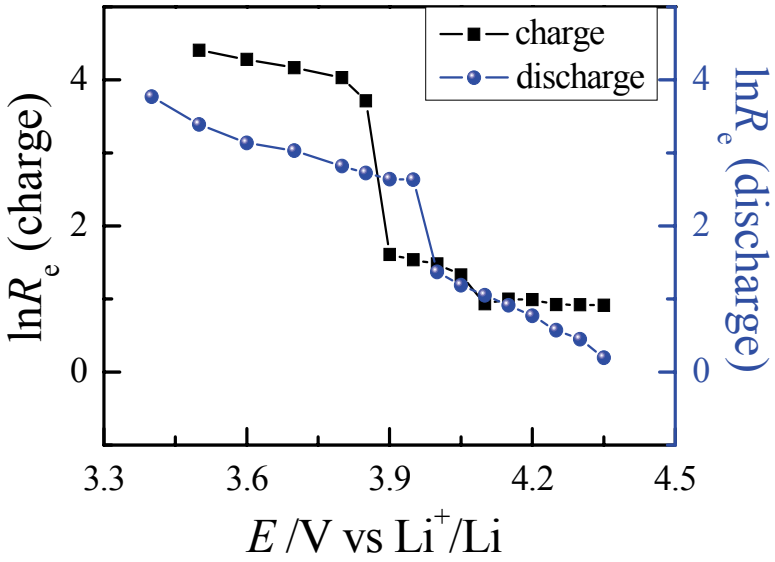

图 4-18 $LiCoO_2$ 电极在首次放电过程中，$\ln R_e$ 随电极极化电位升高的变化。

4.3 电解液和长期贮存对 $LiCoO_2$ 正极性能和界面特性的影响

如前文所述，$LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存过程中，其活性材料会与电解液在无外加电压的条件下自发地发生反应，形成覆盖在其表面的 SEI 膜，这一过程对 $LiCoO_2$ 正极的电化学循环性能有何影响？即如果组装好的电池没有及时进行化成，而经历了较长时间的贮存后再进行化成，这一长时间的贮存过程对 $LiCoO_2$ 正极的电化学循环性能影响是怎样的，不同的电解液对其又会产生何种影响？此外，不同的电解液对其阻抗谱特征又有何影响呢？上述问题在目前的文献中几乎没有任何答案。为此，本文选取 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC、1M $LiPF_6$-PC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC＋5%VC 三种电解液，电极的组成仍然按 80%的活性材料、10%的 PVDF－HFP 粘合剂、7%的石墨和 3%碳黑的质量百分比组成，研究了 $LiCoO_2$ 正极在上述三种电解液中长期贮存对其电化学循环性能和阻抗谱特征的

影响。实验中我们在扣式电池组装完成后，先在开路电位下（即无外加电压条件下）贮存 1 个月，然后进行充放电实验，充放电实验完成后测试其 EIS 随电极电位的变化。

4.3.1 充放电实验结果

图 4-19 为 $LiCoO_2$ 正极在不同电解液中，在开路电位下贮存一个月后的充放电曲线。可以看出，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC＋5%VC 两种电解液中，仍然表现出较好的电化学循环可逆性；然而在 1M $LiPF_6$-PC:DMC 电解液中，在开路电位下贮存一个月后 $LiCoO_2$ 正极电化学循环可逆性很差，在经历 4 周充放电循环后，其可逆容量几乎就衰减为 0。上述结果表明，电解液的种类强烈影响 $LiCoO_2$ 正极在开路电位下长期储存的充放电循环性能，在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC＋5%VC 电解液中，在开路电位下长期储存对其充放电循环性能影响较小，但在 1M $LiPF_6$-PC:DMC 电解液中，在开路电位下长期储存对其充放电循环性能影响较大。对比三种电解液的组成可知，当 $LiCoO_2$ 正极在开路电位下经历长期储存后仍然表现出较好充放电循环可逆性的两种电解液中，含有 EC 和与 EC 结构类似的 VC，表明电解液中含有 EC 或与 EC 结构类似的 VC，对于改善 $LiCoO_2$ 正极在开路电位下长期储存的稳定性具有重要的作用。而 PC 虽然与 EC 相比，分子结构中只相差一个甲基，但却未能够起到改善 $LiCoO_2$ 正极在开路电位下长期储存的稳定性的作用。在 1M $LiPF_6$-PC:DMC 电解液中添加 5％的 VC 能够显著改善 $LiCoO_2$ 正极在开路电位下长期储存的稳定性，显示电解液中 EC 或 VC，对于改善 $LiCoO_2$ 正极在开路电位下长期储存的稳定性具有极其重要的作用。此外，对比图 4-19(a)和(b)可以发现，电解液中添加剂 VC 的存在，能够降低 $LiCoO_2$ 正极在开路电位下与在电解液中长期储存后首次充放电循环的可逆容量。这可能是由于 VC 分子中还含有碳碳双键， 因此 VC 的还原产物可能含有通过双键反应而形成的包含-OCO_2Li 基团聚合物，这些聚合物组分的存在，不仅增加了 SEI 膜的粘弹性，也抑制了电极和微量 HF、AsF_3、PF_5 等之间造成电极界面阻抗增加的成分，如 LiF，的生成的酸碱反应的发生。

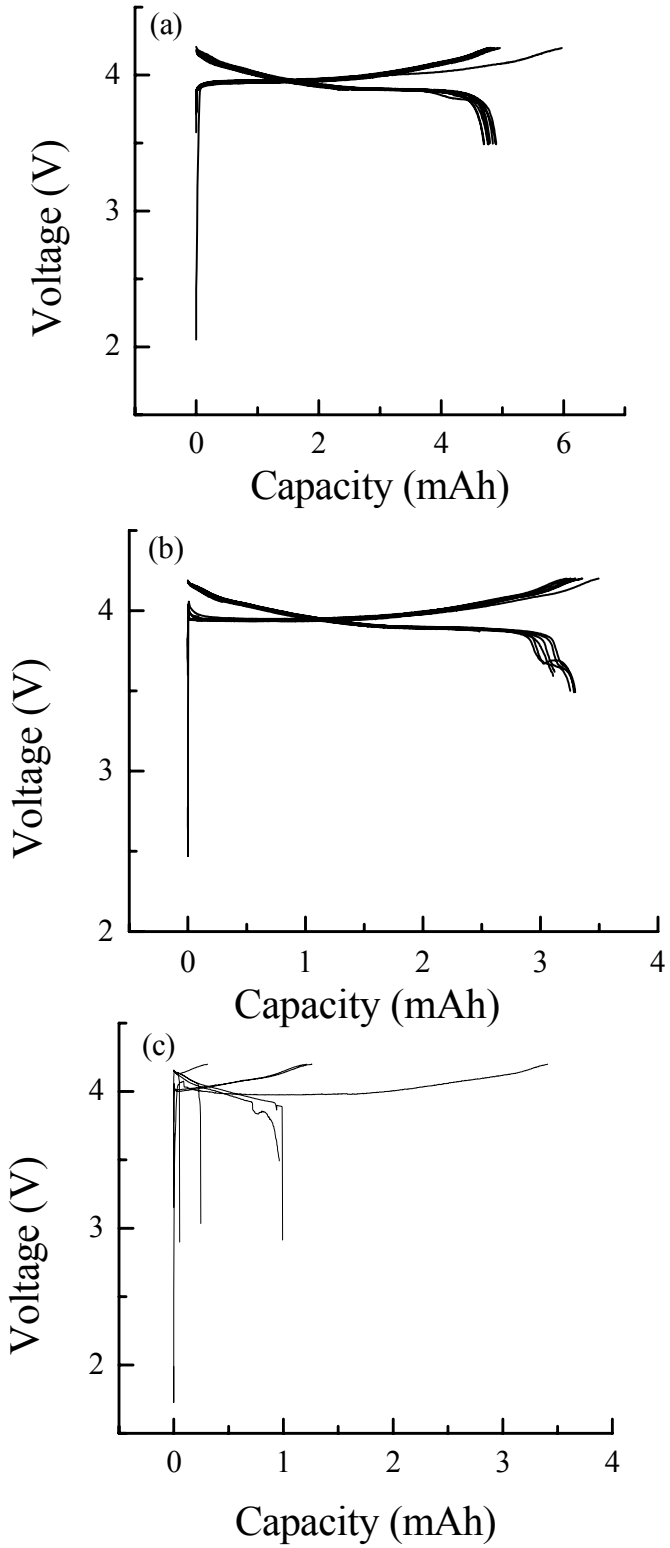

图 4-19 $LiCoO_2$ 正极在不同电解液中，在开路电位下贮存一个月后的充放电曲线（倍率 0.1C）。（a）1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC，（b）1M $LiPF_6$-PC:DMC＋5%VC，（c）1M $LiPF_6$-PC:DMC。

4.3.2 EIS 研究结果

图 4-20 为 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中，经 5 周充放电循环后，EIS 谱特征随电极电位的变化。可以看出，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中，3.7 V 时 EIS 的 Nyquist 图的中高频区域（10^5~10 Hz）就存在两个完全相互分离的半圆，低频区域表现为一段圆弧。根据前面的研究结果可知，高频区域半圆（HFA）与 SEI 膜有关，中频区域半圆（MFA）与 $LiCoO_2$ 的电子电导率有关，低频区域的圆弧（LFA）则与电荷传递过程有关。随电极电位升高，LFA 的曲率半径不断减小，至 3.8 V 演变成为一个近似完整的半圆。3.825 V 时，在更低频区域出现了反映锂离子固态扩散的斜线，此时 EIS 的 Nyquist 图由四个完全相互分离的部分组成，即 HFA、MFA、LFA 以及反映锂离子固态扩散的斜线。3.825 V 以上 EIS 的 Nyquist 图均由上述四个相互分离部分组成，没有再发生明显的变化。此外还可以看到，EIS 的 Nyquist 图的 HFA 的半径始终小于 MFA 的半径。

图 4-21 为 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC 电解液中，经 5 周充放电循环后，EIS 谱特征随电极电位的变化。3.7 V 时，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC 电解液中与在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 中的 EIS 的 Nyquist 图不同，其中高频区域（10^5~10 Hz）不存在两个完全相互分离的半圆，显然在 1M $LiPF_6$-PC:DMC 电解液中，HFA 与 MFA 发生了相互融合。此外，与在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 中也不同，在 1M $LiPF_6$-PC:DMC 电解液中 HFA 的半径大于 MFA 的半径。随电极电位的升高，3.85 V 时，MFA 逐渐演变为一个完整的半圆，4.0 V 时，低频区域出现了反映锂离子固态扩散的斜线，但直至电位达到 4.2 V， Nyquist 图的中高频区域几乎都没有发生任何明显的变化。

图 4-22 为 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中，经 5 周充放电循环后 EIS 谱特征随电极电位的变化。当在 1M $LiPF_6$-PC:DMC 电解液中添加 5%VC 后，EIS 谱特征发生了很大的变化，虽然 3.7 V 时 Nyquist 图的高频区域仍由两个相互融合的半圆组成，但与在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中类似，HFA 的半径小于 MFA 的半径。随电极电位升高至 3.95 V，Nyquist 图的中高频区域演变为两个完全相互分离的半圆组成，此时 Nyquist 图与在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中类似也由完全相互分离的四个部分组成。随电

极电位进一步升高，虽然 MFA 和 LFA 发生了部分融合，但 Nyquist 图基本上还是表现为三个相互分离的半圆。

对比前面（4.3.1）充放电的结果，可以看到，$LiCoO_2$ 正极充放电循环的可逆性与 EIS 谱特征存在明显的相关性，即当 $LiCoO_2$ 正极具有较好的充放电循环可逆性时，EIS 的 Nyquist 图皆由相互分离三个半圆，而当 $LiCoO_2$ 正极充放电循环可逆性较差时时，Nyquist 图中高频区域的两个半圆发生融合。在 1M $LiPF_6$-PC:DMC 电解液中添加 5%的 VC，改善 $LiCoO_2$ 正极在开路电位下长期储存后的充放电循环可逆性的同时，也使 Nyquist 图中高频区域发生了融合的两个半圆，转变为相互分离的两个半圆。

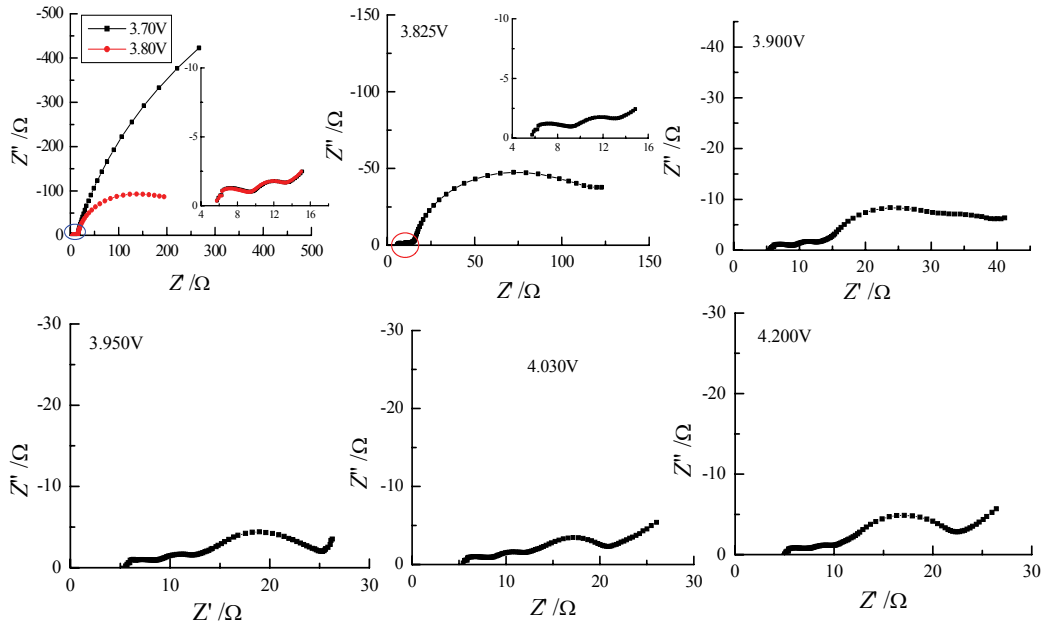

图 4-20 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中，经 5 周充放电循环后，EIS 谱特征随电极电位的变化。

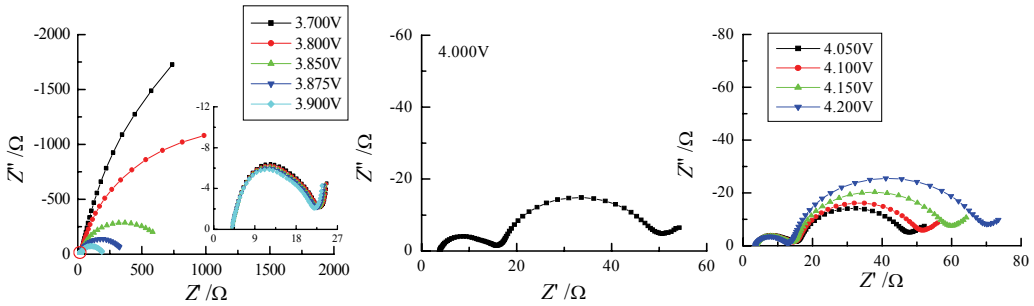

图 4-21 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC 电解液中，经 5 周充放电循环后，EIS 谱特征随电极电位的变化。

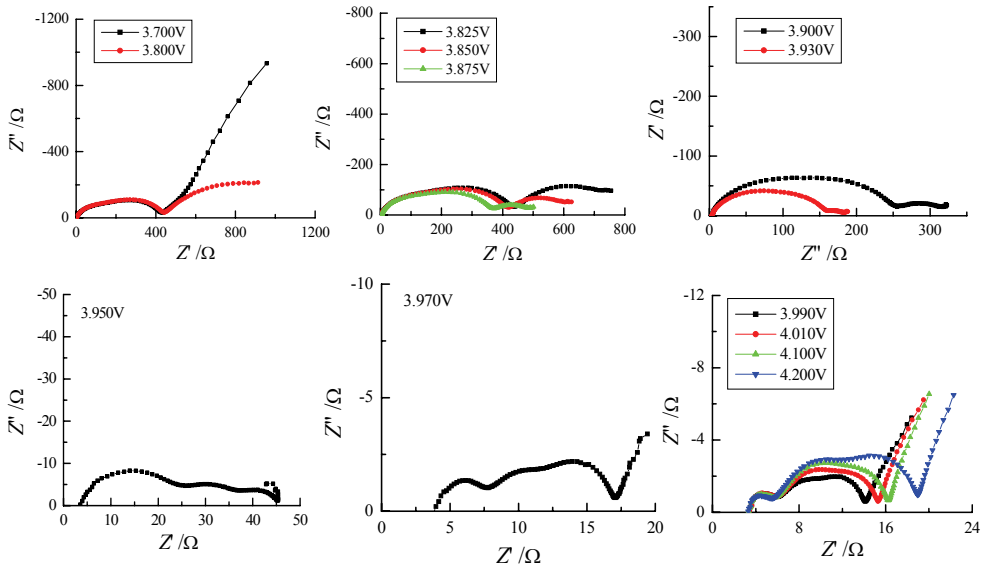

图 4-22 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中，经 5 周充放电循环后，EIS 谱特征随电极电位的变化。

4.4 温度对 $LiCoO_2$ 正极/电解液界面特性的影响

4.4.1 $LiCoO_2$ 正极在温度升高过程中的 EIS 谱基本特征

图 4-27 至图 4-28 分别为 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中，不同电极电位下 EIS 随温度升高发生的变化。0℃时 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中，在不同的电极电位下具有相近的 EIS 谱特征，EIS 的 Nyquist 图在整个测试频率范围内可分为三部分，即高频区域、中频区域和低频区域各存在一个半圆。随温度升高 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中的 EIS 谱特征变化略有不同，10℃时在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中，Nyquist 图的低频区域开始出现一斜线。而在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中，20℃时 Nyquist 图的低频区域开始出现一斜线，与在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中相比，锂离子的嵌脱较为困难。在温度进一步升高过程中，低频区域的斜线逐渐向高频区域发展，但 EIS 的谱特征没有发生明显改变。此时的 Nyquist 图由四部分组成，即高频区域、中频区域和低频区域各存在一个半圆，更低频区域存在一条斜线。前面的研究结果指出，高频区域半圆与 SEI 膜有关，中频区域半圆与 $LiCoO_2$ 材料的电子电导有关，低频区域半圆与电荷传递过程有关，低频区域的斜线则反映了锂离子在 $LiCoO_2$ 材料

中的固态扩散过程。其等效电路如图 4-13 所示，使用该等效电路对实验中获得的 EIS 进行了拟合，拟合过程中我们根据 EIS 低频区域是否存在与扩散相关的斜线，通过添减 Q_D 实现对不同温度下 EIS 的拟合。

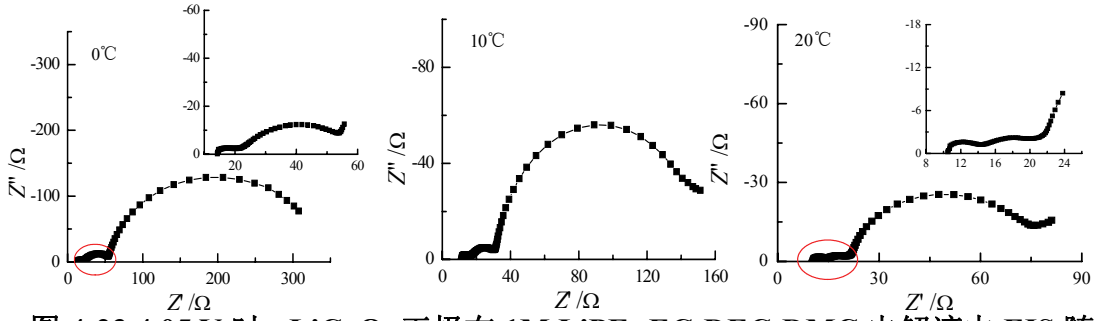

图 4-23 4.05 V 时，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中 EIS 随温度升高发生的变化。

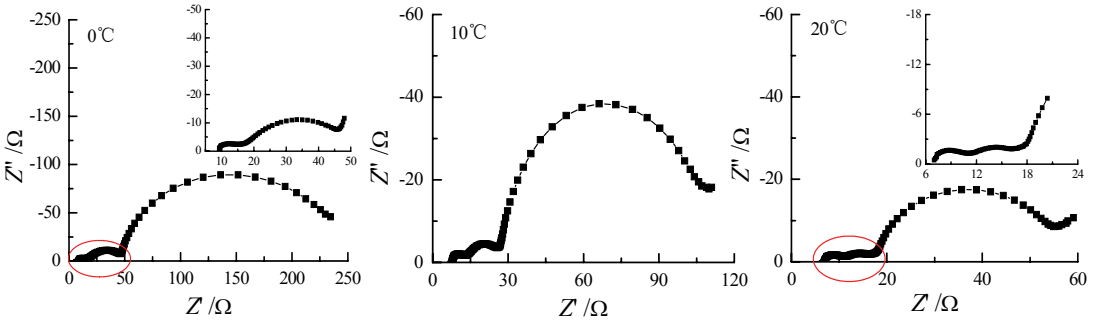

图 4-24 4.065 V 时，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中 EIS 随温度升高发生的变化。

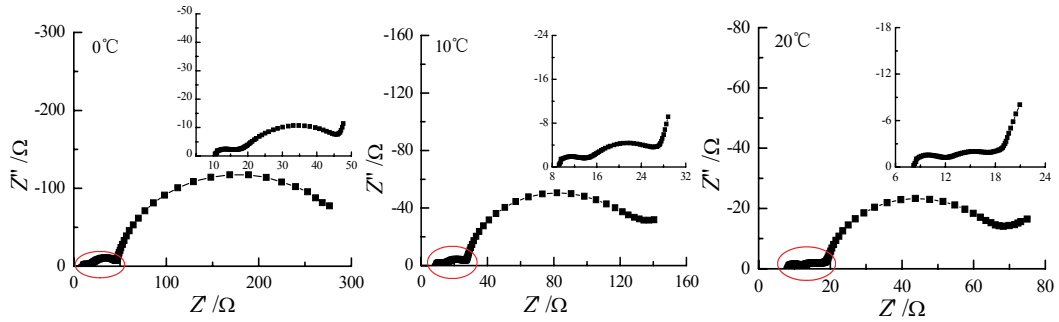

图 4-25 4.17 V 时，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中 EIS 随温度升高发生的变化。

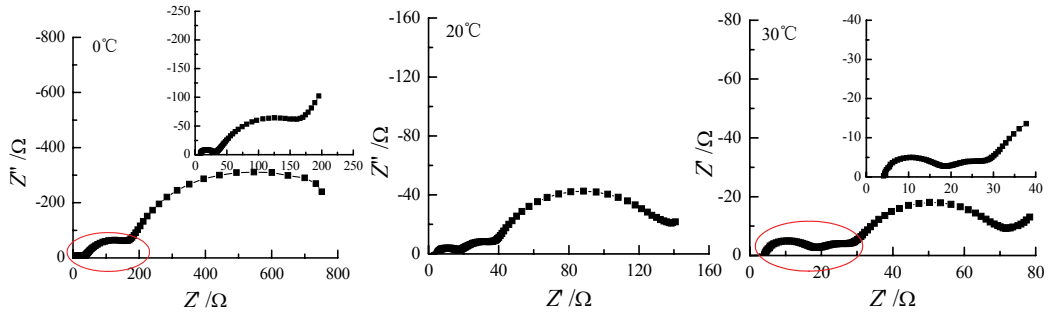

图 4-26 4.03 V 时，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中 EIS 随温度升高发生的变化。

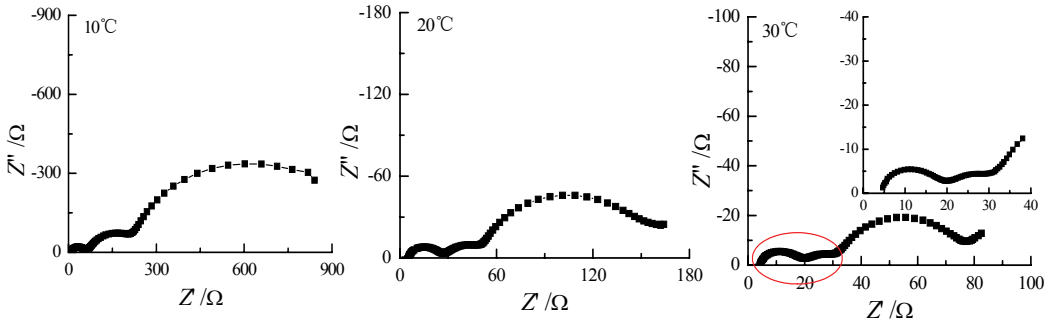

图 4-27 4.08 V 时，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中 EIS 随温度升高发生的变化。

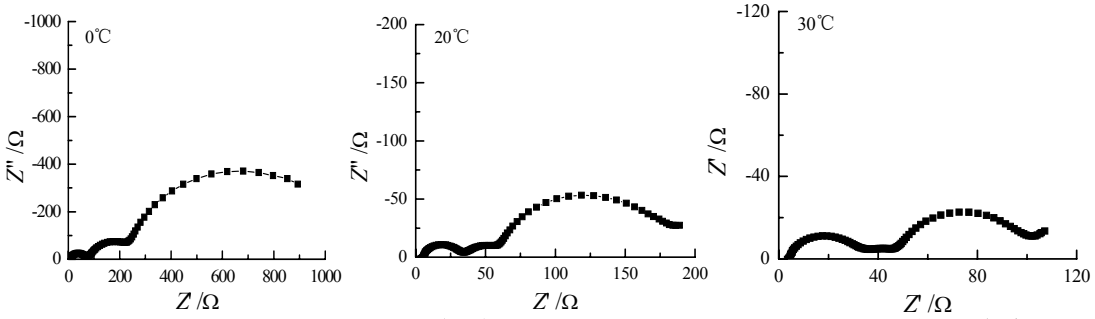

图 4-28 4.14 V 时，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中 EIS 随温度升高发生的变化。

4.4.2 温度对 $LiCoO_2$ 正极表面 SEI 膜的影响

根据SEI模型原理，锂离子通过SEI膜迁移的动力学过程可用表征离子在固体中迁移过程的公式（4-15）来描述 [42,43]。

$$i = 4zFacv\exp(-W/RT)\sinh(azFE/RT) \tag{4-15}$$

其中a为离子跳跃半距离（the jump's half distance），v为晶格振动频率，z是离子电荷，对锂离子来说等于1；W是离子跳跃能垒，c是离子的浓度，E是电场强度，F是Faraday常数。

当所有的电势降都发生在SEI膜上时，

$$\eta = \eta_{SEI} = El \tag{4-16}$$

其中 η为过电位，l 为 SEI 的厚度。

在低电场强度下，即当施加的电压较小时，对（4-15）式进行线性化处理可得，

$$i = \left(4z^2F^2a^2cv/RTl\right)\exp(-W/RT)\eta \tag{4-17}$$

从而，SEI 膜电阻 R_{SEI}可表示为，

$$R_{SEI} = \left(RTl/4z^2F^2a^2cv\right)\exp\left(W/RT\right) \tag{4-18}$$

对（4-18）式进一步变换可得，

$$\ln R_{SEI} = \ln\left(RTl/4z^2F^2a^2cv\right) + W/RT \tag{4-19}$$

从（4-19）式可以看出，$\ln R_{SEI}$~T^{-1} 呈线性变化。

图 4-29 为 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 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。$\ln R_{SEI}$~E 呈较好线性变化关系，从图 4-29 中的直线斜率计算得到 4.05、4.065 和 4.17 V 时的 W 值分别为 36.32、38.78 和 38.13 KJ/mol，平均值为 37.74 KJ。上述结果表明，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中，W 的值随电极电位改变较小，即其表面 SEI 膜非常稳定，电极电位的改变对其几乎没有影响。图 4-30 为 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 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。可以看到，$\ln R_{SEI}$~E 呈较差的线性变化关系，预示 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中其表面 SEI 膜稳定较差，随温度的变化，SEI 膜结构和组成可能发生了改变。从图 4-30 中的直线斜率计算得到，4.03、4.08 和 4.14 V 时 W 的值分别为 22.68、24.35 和 32.62 KJ/mol，其平均值为 26.55 KJ/mol。电极电位的改变对其影响很大，而随电极电位的改变而增大，表明 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中，电极电位的改变可能对 SEI 膜的结构和组成也有较大的影响，这可能是由于电极电位升高造成电解液的氧化导致的。此外，对比 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 两种电解液中 W 的平均值，可以发现在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中，锂离子通过 SEI 膜的迁移对温度更为敏感。

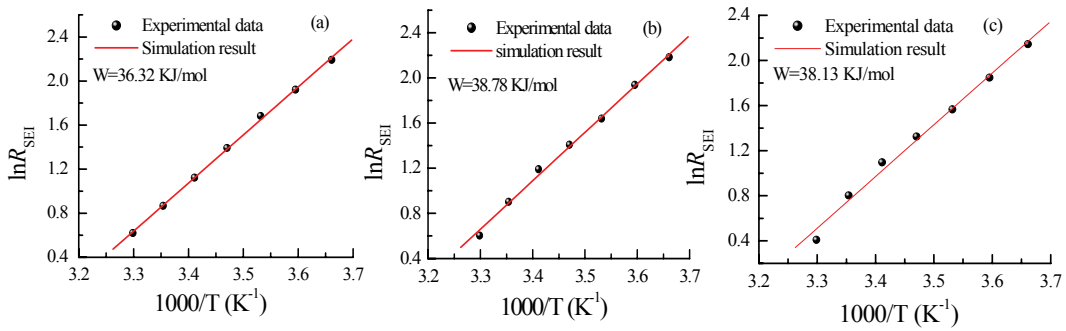

图 4-29 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中表面 SEI 膜电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线。(a) 4.05 V, (b) 4.065 V, (c) 4.17 V。

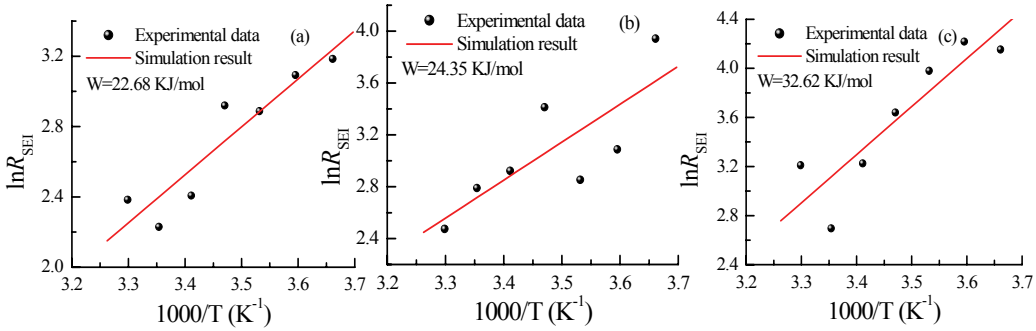

图 4-30 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中表面 SEI 膜电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线。(a)4.03 V, (b)4.08 V, (c)4.14 V。

4.4.3 温度对 $LiCoO_2$ 正极活性材料电子电导的影响

电导率σ与温度的关系通常由 Arrhenius 方程给出：

$$\sigma = A\exp(-E_a/RT) \tag{4-20}$$

其中 A 为指前因子，E_a 为热激活化能。

电阻 R 与电导率σ有如下关系，

$$R = \frac{S}{\sigma L} \tag{4-21}$$

其中 L 为材料厚度，S 为材料面积。

从而，

$$R = \frac{S}{AL}\exp(E_a/RT) \tag{4-22}$$

对（4-22）式进一步变换可得，

$$\ln R = \ln\frac{S}{AL} + \frac{E_a}{RT} \tag{4-23}$$

从（4-23）式可以得出，$\ln R_e \sim T^{-1}$ 同样呈线性变化关系。

图 4-31 和 4-32 分别为 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中电子电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线。在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 中，$\ln R_e \sim T^{-1}$ 均呈较好的线性变化关系。从图 10 和 11 中的直线斜率计算得到，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中 4.05、4.065 和 4.17V 时的 E_a 分别为 40.50、36.65 和 40.10 KJ/mol，其平均值为 39.08 KJ/mol；$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中 4.03、4.08 和 4.14V 时的 E_a 分别为 55.56、52.96 和 52.91 KJ/mol，其平均值为 53.81 KJ/mol。上述研究结果表明，$LiCoO_2$

正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 中的 E_a 不同，显示 E_a 受电解液的组成的影响，我们推测这可能与 $LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存过程中，其活性材料会自发地与电解液发生反应，生成电化学惰性的 Co_3O_4，并导致材料的分解有关。

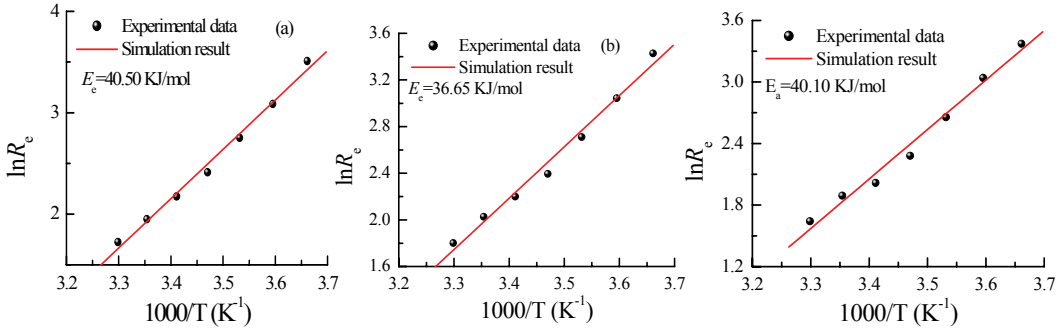

图 4-31 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中电子电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线。(a) 4.05V , (b) 4.065 V, (c) 4.17 V。

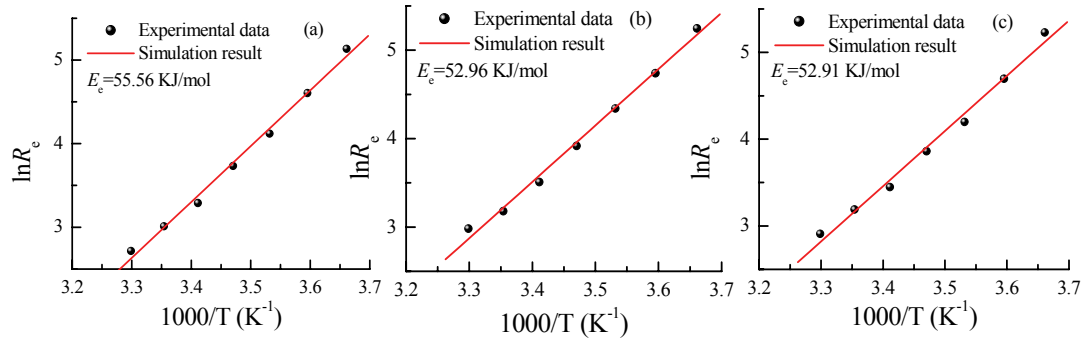

图 4-32 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中电子电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线. (a) 4.03 V, (b) 4.08 V, (c) 4.14 V。

4.4.4 温度对电荷传递电阻的影响

锂离子在 $LiCoO_2$ 中的嵌脱过程可表示为：

$$(1-x)Li^+ + (1-x)e + Li_xCoO_2 \Leftrightarrow LiCoO_2 \qquad (4\text{-}24)$$

假定正向反应（锂离子嵌入反应）的速度正比于 $c_T(1-x)$ 和电极表面溶液中的锂离子浓度 M^+，这里 $c_T(1-x)$ 表示 Li_xCoO_2 内待嵌入的自由位置，x 为嵌锂度（the intercalation level），c_T 为在 $LiCoO_2$ 中锂离子的最大嵌入浓度（单位 mol/cm^3）。反向反应（锂离子脱嵌反应）的速度正比于 $c_T x$，$c_T x$ 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[44,45]：

$$r_f = k_f c_T (1-x) M^+ \qquad (4\text{-}25)$$

$$r_b = k_b c_T x \tag{4-26}$$

从而

$$i = r_f - r_b = nFc_T\left(k_f(1-x)M^+ - k_b x\right) \tag{4-27}$$

其中 n 为反应中转移的电子数。

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

$$\Delta G_{\text{int}} = a + gx \tag{4-28}$$

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

按照活化络合物理论，并考虑上述锂离子嵌入引起的 $LiCoO_2$ 的摩尔嵌入自由能 ΔG_{int} 的变化，则 k_f 和 k_b 与电位的关系是[44]

$$k_f = k_f^0 \exp\left[\frac{-\alpha\left(nFE + \Delta G_{\text{int}}\right)}{RT}\right] \tag{4-29}$$

$$k_b = k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)\left(nFE + \Delta G_{\text{int}}\right)}{RT}\right] \tag{4-30}$$

其中 α 为电化学反应对称因子，k_b 和 k_f 分别为由化学因素决定的正向和反向反应的反应速率常数，它与由化学因素决定的反应活化能的关系可由 Arrhenius 公式给出

$$k_f = A_f \exp\left(\frac{-\Delta G_{0c}}{RT}\right) \tag{4-31}$$

$$k_b = A_b \exp\left(\frac{-\Delta G_{0a}}{RT}\right) \tag{4-32}$$

由（4-27）、（4-29）和（4-30）式可得

$$i = nFc_T\left\{k_f^0(1-x)M^+ \exp\left[\frac{-\alpha\left(nFE + \Delta G_{\text{int}}\right)}{RT}\right] - k_b^0 x \exp\left[\frac{(1-\alpha)\left(nFE + \Delta G_{\text{int}}\right)}{RT}\right]\right\} \tag{4-33}$$

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

$$i_0 = nFc_T k_f^0(1-x)M^+ \exp\left[\frac{-\alpha\left(nFE + \Delta G_{\text{int}}\right)}{RT}\right] = nFc_T k_b^0 x \exp\left[\frac{(1-\alpha)\left(nFE + \Delta G_{\text{int}}\right)}{RT}\right] \tag{4-34}$$

从而

$$i_0 = nFc_T k_0 \left(M^+\right)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^{\alpha} \tag{4-35}$$

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 如下

$$k_0 = k_f^0 \exp\left[\frac{-\alpha\left(nFE_0 + \Delta G_{\text{int}}\right)}{RT}\right] = k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)\left(nFE_0 + \Delta G_{\text{int}}\right)}{RT}\right] \tag{4-36}$$

电荷传递电阻被定义为

$$R_{ct} = RT/nFi_0 \tag{4-37}$$

从（4-35）和（4-37）式可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2F^2c_T k_0 \left(M^+\right)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^{\alpha}} \tag{4-38}$$

从(（4-31)、（4-36）和（4-38）可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2F^2c_T A_f \left(M^+\right)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^{\alpha}} \exp\left[\frac{\Delta G_{0c} + \alpha\left(nFE_0 + \Delta G_{\text{int}}\right)}{RT}\right] \tag{4-39}$$

定义嵌入反应活化能 ΔG 为

$$\Delta G = \Delta G_{0c} + \alpha\left(nFE_0 + \Delta G_{\text{int}}\right) = \Delta G_{0c} + \alpha\left(nFE_0 + a + gx\right) \tag{4-40}$$

将（4-40）式代入（4-39）式可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2F^2c_T A_f \left(M^+\right)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^{\alpha}} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \tag{4-41}$$

对（4-41）式进一步变换可得

$$\ln R_{ct} = \ln \frac{R}{n^2F^2c_T A_f \left(M^+\right)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^{\alpha}} + \frac{\Delta G}{RT} - \ln \frac{1}{T} \tag{4-42}$$

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（4-42）式可变换为

$$\ln R_{ct} = \ln \frac{R}{n^2F^2c_T A_f \left(M^+\right)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^{\alpha}} + \frac{(\Delta G - R)}{RT} + 1 \tag{4-43}$$

从式（4-43）可以看出，在恒定电极电位和相对较高的温度下，即 x 保持不变和 $1/T$ 很小时，$\ln R_{ct} \sim T^{-1}$ 同样也呈线性变化关系。

图 4-33 和 4-34 分别为 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 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。$LiCoO_2$ 正极在上述两种电解液中，$\ln R_{ct} \sim T^{-1}$ 均呈现较好的线性关系。从图 10 和 11 中的直线斜率计算得到 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解

液中 4.05、4.065 和 4.17 V 时的 ΔG 分别为 67.40、69.80 和 69.71 KJ/mol，其平均值为 68.97 KJ/mol；$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中 4.03、4.08 和 4.14 V 时的 ΔG 分别为 76.93、70.17 和 74.10 KJ/mol，其平均值为 73.73 KJ/mol。按照式（27）对 ΔG 的定义，ΔG 应随电位的升高，即 x 的减小而减小，然而无论在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中，ΔG 的变化都是没有规律的，这说明由两个临近的嵌入锂离子之间相互作用引起的摩尔嵌入自由能的变化很小，在实验系统误差范围内，在近似计算中可不用考虑该因素。对比 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中 ΔG 的平均值，可发现在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中 ΔG 的平均值小于在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中 ΔG 的平均值，表明在上述两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[46]。

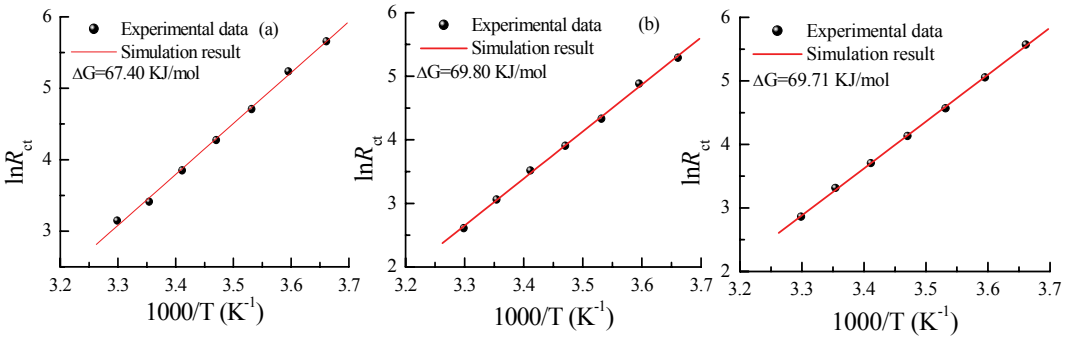

图 4-33 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中电荷传递电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线。(a) 4.05 V, (b) 4.065 V, (c) 4.17 V。

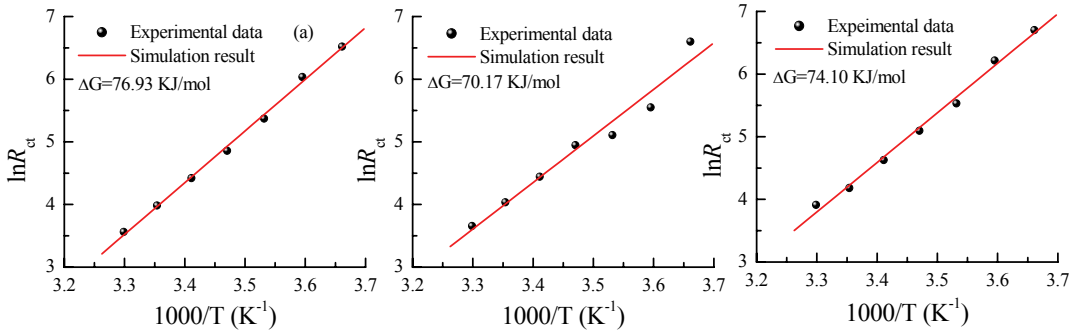

图 4-34 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中电荷传递电阻的自然对数与温度倒数的关系曲线。(a) 4.03 V, (b) 4.08 V, (c) 4.14 V。

4.5 本章小结

研究了 $LiCoO_2$ 正极表面 SEI 膜在贮存和随后首次脱锂过程中随电位的变化规律，电荷传递电阻随随电位的变化规律，感抗产生的机制，电子电导率随电位的变化规律，以及无外加电压条件下贮存和温度对 $LiCoO_2$ 正极循环性能的影响等。主要结果如下：

（**1**） 发现 $LiCoO_2$ 正极在电解液中，随浸泡时间延长其表面 SEI 膜不断增厚，归结为 $LiCoO_2$ 正极与电解液之间的自发反应导致主要生成一些高介电常数的有机碳酸锂化合物。研究结果指出 $LiCoO_2$ 正极首次脱锂过程中，SEI 膜在 3.8~3.95 V 电位区间发生可逆坍塌，对应其可逆溶解；由于过充电反应，当电位大于 4.2 V SEI 膜迅速增厚。研究结果同时表明，$Li/LiCoO_2$ 电池体系的感抗来源于充放电过程中 $LiCoO_2$ 正极中存在 $LiCoO_2/Li_{1-x}CoO_2$ 局域浓差电池。发现锂离子在 $LiCoO_2$ 正极中的嵌脱过程可较好地用兰格谬尔嵌入等温式和弗鲁姆金嵌入等温式描述，测得 $LiCoO_2$ 正极中锂离子嵌脱过程中电荷传递反应的对称因子 $\alpha = 0.5$。

（**2**） 首次观察到当 $LiCoO_2$ 正极在电解液中贮存达到 9 小时在 EIS 的中频区域出现一个新的半圆，随贮存时间进一步延长该半圆不断增大。在充放电过程中，这一中频区域半圆随电极电位的改变而可逆的增大和减小。对其随电极电位变化规律的分析表明，其变化规律与 Li_xCoO_2 电子电导率随电极电位的变化规律相一致。表明这一新的 EIS 特征应归因与 $LiCoO_2$ 正极在贮存或锂离子嵌脱过程中，Li_xCoO_2 电子电导率的变化所导致。研究结果还发现 $LiCoO_2$ 正极表面 SEI 膜阻抗在充放电过程可逆地增大和减小，可能与充放电过程中 $LiCoO_2$ 正极活性材料电子电导率的变化有关。

（**3**） 充放电的实验结果表明，$LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC＋5%VC 电解液中，在开路电位下贮存一个月后仍然表现出较好的电化学循环可逆性；然而在 1M $LiPF_6$-PC:DMC 电解液中，在开路电位下贮存一个月后 $LiCoO_2$ 正极电化学循环可逆性很差，在经历 4 周充放电循环后，其可逆容量几乎就衰减为 0。EIS 的研究结果表明，$LiCoO_2$ 正极充放电循环的可逆性与 EIS 谱特征存在明显的相关性，即当 $LiCoO_2$ 正极具有较好的充放电循环可逆性时，EIS 的 Nyquist 图皆由相互分离三个半圆，

而当 $LiCoO_2$ 正极充放电循环可逆性较差时时，Nyquist 图中高频区域的两个半圆发生了融合。

（4） 结果表明，EIS 谱特征与温度有关，随温度的升高其低频区域在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中分别于 10 和 20 ℃出现反映锂离子固态扩散的斜线。测得 $LiCoO_2$ 正极在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 和 1M $LiPF_6$-PC:DMC+5%VC 电解液中，锂离子迁移通过 SEI 膜的离子跳跃能垒平均值分别为 37.74 和 26.55 KJ/mol；电子电导率的热激活化能平均值分别为 39.08 和 53.81 KJ/mol；嵌入反应活化能平均值分别为 68.97 和 73.73 KJ/mol。

参考文献

[1] Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. Chem Rev, **2004,** **1**04(10):4303-4418.

[2] Moshkovich M, Cojocaru M, Gottlieb H E, Aurbach D. The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS. Journal of Electroanalytical chemistry, 2001,497:84-96.

[3] Zhang S S, Xu K, Jow T R. Formation of solid electrolyte interface in lithium nickel mixed oxide electrodes during the first cycling. Electrochemical and Solid-state letters,2002,5:A92-A94.

[4] S S Zhang, K Xu, T R Jow. Understanding formation of solid electrolyte interface film on $LiMn_2O_4$ electrode. J Electrochem Soc,2002,149(12):A1512-A1526.

[5] B A Johnson, R E White. Characterization commercially available lithium-ion batteries. J Power Sources, 1998,70:48-54.

[6] E Antolini. $LiCoO_2$: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. Solid State Ionics,2004,170:159-171.

[7] Z Chen, J R Dahn. Methods to obtain excellent capacity retention in $LiCoO_2$ cycled to 4.5 V. Electrochimica Acta,2004,49:1079-1090.

[8] Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, et al. The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y host materials(M=Ni,Mn). J Electrochem Soc, 2000,147(4):1322-1331.

[9] Würsig A, Buqa H, Holzapfel M, et al. Film Formation at Positive Electrodes in Lithium-Ion Batteries. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(1):A34-A37.

[10] Eriksson T, Andersson A M, Bishop A G, et al. Surface analysis of $LiMn_2O_4$ elctrodes in carbonate-based electrolytes. J Electrochem Soc,2002,149(1):A69-A78.

[11] Matsuo Y, Kostecki R, Mclarnon F. Surface layer formation on thin-film $LiMn_2O_4$ electrodes at elevated temperatures.J Electrochem Soc, 2001,148(7):A687-A692.

[12] Ostrovskii D, Ronci F, Acrosati B et al. Reactivity of lithium battery electrode materials toward non-aqueous electrolytes:spontaneous reactions at the electrode-electrolyte interface investigated by FTIR. Journal of Power Sources,2001,103(1):10-17.

[13] Ostrovskii D, Ronci F, Scrosati B, et al. A FTIR and Raman study of spontaneous reaction occurring at the $LiNi_yCo_{(1-y)}O_2$ electrode/non-aqueous electrolyte interface.J Power Sources,2001,94(2):183-188.

[14] Wang Z, Huang X, Chen L. Characterization of spontaneous reactions of $LiCoO_2$ with electrolyte solvent for lithium-ion batteries. J Electrochem Soc,2004,151(10):A1641-A1652.

[15] Z Wang, L Chen. Solvent storage-induced structural degradation of $LiCoO_2$ for lithium ion batteries. J Power Sources,2005,146:254-258.

[16] Levi M D, Salitra G, Markovsky B, et al. Solid-state electrochemical kinetics of Li-ion intercalation into $Li_{1-x}CoO_2$: simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS. J Electrochem Soc, 1999, 146(4):1279-1289.

[17] Levi M D, Gamolsky K, Aurbach D, et al. On electrochemical impedance of $Li_xCo_{0.2}Ni_{0.8}O_2$ and Li_xNiO_2 intercalation electrodes. Electrochimica Acta, 2000,45(11):1781-1789.

[18] Gnanaraj J S, Thompson R W, Iaconatti S N, et al. Formation and growth of surface films on graphitic anode materials for Li-ion batteries. Electrochemical and solid-state letters,2005,8(2):A128-132.

[19] Montella C, Review and theoretical analysis of ac–av methods for the investigation of hydrogen insertion I. Diffusion formalism. J Electrochem Chem, 1999,462(2):73-87.

[20] Holzapfel M, Martinent A, Allion F, et al. First lithiation and charge/discharge cycles of graphite materials, investigated by electrochemical impedance spectroscopy. J Electroanal Chem, 2003,546:41-50.

[21] M D Levi, D Aurbach. Frumkin intercalation isotherm - a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review. Electrochimica Acta,1999:167-185.

[22] M Shibubuya, T Nishina, T Matsue, I Uchida. In situ conductivity measurements of $LiCoO_2$ film during insertion/extraction by using interdigitated microarray electrodes. J Electrochem Soc,1996,143:3157-3160.

[23] H Tukamoto, A R West. Electronic conductivity of $LiCoO_2$ and its enhancement by magnesium doping. J Electrochem Soc,1997, 144: 3164-3168.

[24] S M Lala, L A Montoro, V Lemos, M Abbate, J M Rosolen. The negative and positive structural effects of Ga doping in the electrochemical performance of $LiCoO_2$. Electrochimica Acta,2005,51:7-13.

[25] H Cao, B Xia, Y Zhang, N Xu. $LiAlO_2$-coated $LiCoO_2$ as cathode material for lithium ion batteries. Solid State ionics,2005,176:911-914.

[26] G Ceder, A Van der Ven.Phase diagrams of lithium transition metal oxides: investigations from first principles. Electrochimica Acta,1999,45:131-150.

[27] A Van der Ven, M K Aydinol, G Ceder, G Kresse, J Hafner. First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2. Physical Review B,1998,58(6):2975-2987.

[28] J van Elp, J L Wieland, H Eskes, P Kuiper, G A Sawatzky, F M F de Groot, T S Turner. Electronic structure of CoO, Li-doped CoO and $LiCoO_2$. Physical Review B,1991,44(12):6090-6103.

[29] M G S R Thomas, P G Bruce, and J B Goodenough. AC impedance analysis of polycrystalline insertion electrodes: application to $Li_{1-x}CoO_2$. J Electrochem Soc,1985,132(7):1521-1528.

[30] J S Gnanaraj, Y S Cohen, M D Levi, D Aurbach. The effect of pressure on the electroanalytical response of graphite anodes and $LiCoO_2$ cathodes for Li-ion batteries. J Electroanal Chem, 2001,516:89-102.

[31] D Aurbach, B Markovsky, M D Levi, E Levi, A Schechter, M Moshkovich, Y Cohen. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries. J Power Sources, 1999,81-82:95-111.

[32] F Nobili, S Dsoke, F Corce, R Marassi. An ac impedance spectroscopy study of Mg-doped $LiCoO_2$ at different temperatures:electronic and ionic transport properties. Electrochimica Acta, 2005,50:2307-2313.

[33] F Nobili, R Tossici, F Croce, B Scrosati, R Marassi. An electrochemical ac impedance study of $Li_xNi_{0.75}Co_{0.25}O_2$ intercalation electrode. J Power Sources,2001,94:238-241.

[34] F Nobili, R Tossici, R Marassi, F Croce, B Scrosati. An ac impedance study of Li_xCoO_2 at different temperatures. J Phys Chem B,2002,106:3909-3915.

[35] F Croce, F Nobili, A Deptula, W Lada, R Tossici, A D'Epifanio, B Scrosati, R Marassi. An electrochemical impedance study of the transport properties of $LiNi_{0.75}Co_{0.25}O_2$.Electrochem Communications, 1999, 1: 605-608.

[36] F Nobili, F Croce, B Scrosati, R Marassi.Electronic and electrochemical properties of $Li_xNi_{1-y}CoO_2$ cathodes studied by impedance spectroscopy. Chem Mater,2001,13:1642-1646.

[37] F Nobili, S Dsoke, M Minicucci, F Croce, R Marassi.Crrelation of ac-impedance and in-situ x-ray spectra of $LiCoO_2$. J Phys Chem B, 2006,110(23):11310-11313.

[38] N Liu, H Li, Z Wang, X Huang, L Chen. Origin of solid electrolyte interphase on nanosized $LiCoO_2$. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(7): A328-A331.

[39] C M Julien. Lithium intercalated compounds charge transfer and related properties. Materials Science and Engineering R,2003,40:47-102.

[40] C A Marianetti. Electronic correlations in Li_xCoO_2. Ph. D. Thesis, M.I.T., 2004,pp51-83.

[41] A Van der Ven. First principles investigation of the thermodynamic and kinetic properties of lithium transition metal oxides. Ph. D. Thesis, M.I.T., 2000.

[42] E Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. J Electrochem Soc,1979,126(12):2047-2051

[43] A K Vijh. Electrochmistry of metals and semiconductors: the application of solid state science to electrochemical phenomena (Marcel Dekker, New York, 1973.), eds. by J W Diggle and A K Vijh. The anodic behavior of metals and semiconductors series: oxides and oxide films(Marcel Dekker, New York, 1976.),Vol. 4.

[44] Li Yongfang, Wu Haoqing. Theoretical treatment of kinetics of intercalation electrode reaction Electrochimica Acta,1989,34(2):157-159.

[45] Barrel G, Diard J P, Montella C. Etude d'un modele de reaction electrochimique d'insertion—I. Resolution pour une commande dynamique a petit signal Electrochimica Acta,1984,29(2):239-246.

[46] S Kobayashi, Y Uchimoto. Lithium ion phase-transfer reaction at the interface between the lithium manganese oxide electrode and the nonaqueoud electrolyte. J Phys Chem B,2005,109:13322-.13326.

第五章 尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的合成、表征与界面特性研究

由于电化学性能(稳定性、安全性、高温性能和比容量)及价格因素，正极材料是目前锂离子电池的研究重点。现已开发的正极材料主要有 Li-V-O、Li-Ti-O、Li-Co-O、Li-Ni-O 和 Li-Mn-O 等五大体系，但主要集中在层状 $LiCoO_2$、$LiNiO_2$ 和尖晶石 $LiMn_2O_4$ 系列[1-4]。在已开发的上述材料中，$LiCoO_2$ 因其电化学容量高、循环特性好、能量密度大等优点最早商业化，目前仍是商品化锂离子电池的主要正极材料；虽然 $LiNiO_2$ 的理论能量密度高，但其循环性能差、安全性低及稳定性差，目前仍停留在实验室研究阶段，$LiMn_2O_4$ 系列材料以其原材料资源丰富、成本低(Mn/Co 约为 1/40~1/20)、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[5-7]，因而成为研究的焦点[8-15]。

$LiMn_2O_4$具有的立方尖晶石结构[16]，Fd3m空间群，O原子构成面心立方紧密堆积(CCP)，锂在CCP 堆积的四面体位置(8a)，构成LiO_4框架；锰在CCP 堆积的八面体位置(16d)，构成Mn_2O_4网络框架；四面体晶格8a、48f和一个空的八面体晶格16c共面而构成互通的三维网络通道, 锂离子能够在这种结构中自由脱出和嵌入，其结构示意图如图5-1所示。在充电时，Li^+从8a位置脱出，Mn^{3+}/Mn^{4+}比变化小，最后变成λ-MnO_2，只留下$[Mn_2]_{16d}O_4$稳定的尖晶石骨架[17]。$Li_xMn_2O_4$ 用作4 V电池的理论放电容量为148 mAh/g，但实际放电容量一般在120 mAh/g以下[18]，且容量衰减快，高温时循环性能更差。

近年来，针对引起尖晶石 $LiMn_2O_4$ 容量衰减机理，国内外展开了一系列的研究[8,19-24]。目前公认引起容量衰减的原因有以下几个方面：（1）尖晶石 $LiMn_2O_4$ 在循环过程中发生 Jahn-Teller 效应，导致尖晶石晶格发生畸变，伴随着很大的体积变化，使电极的阻抗增大，从而引起容量衰减；（2）循环过程中，在电解液的作用下 $Li_xMn_2O_4$ 中的 Mn^{3+}发生歧化反应，生成 Mn^{2+}和 Mn^{4+}其中 Mn^{2+}溶入电解液中，导致循环性能下降；（3）电解质的氧化分解。因此如何保持锂锰氧化物的结构稳定性一直是锂离子电池研究与开发的热点, 其中最有希望的解决办法是在锂锰氧化物中掺杂其他金属离子[25-29]。

基于以上考虑，本章采用溶胶-凝胶法合成了尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、

Ti 的掺杂产物，运用 EIS 研究了尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 的掺杂产物在 1M $LiPF_6$-EC:DEC:DMC 电解液中贮存和首次充放电过程中，不同温度下 SEI 膜电阻、电子电阻、电荷传递电阻随贮存时间和电极电位的变化以及感抗产生的机制。

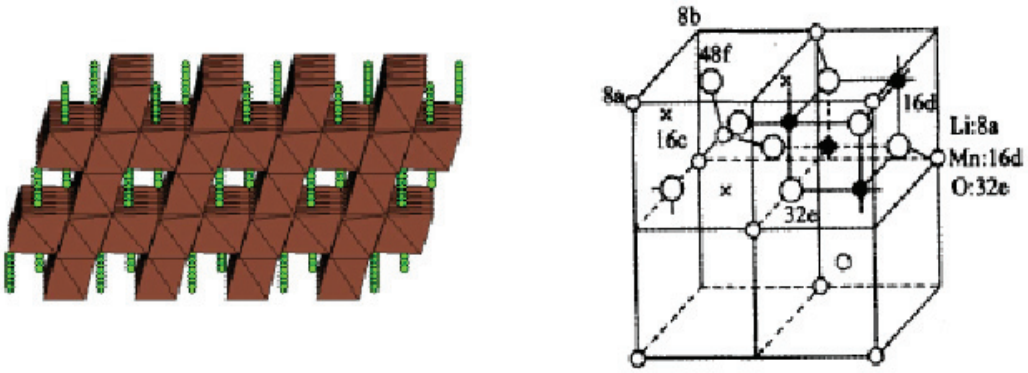

图 5-1 尖晶石 $LiMn_2O_4$ 的结构示意图。

5.1 尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的合成与表征

5.1.1 XRD 表征

图 5-2 为尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的 XRD 图谱与标准衍射图对比。合成产物的物相纯度和晶粒形貌是影响电极材料电化学性能的基本因素。从图 5-2 可以看出，本实验中的合成产物都具有尖晶石 $LiMn_2O_4$ 的 8 个明显特征峰，且四个样品的衍射图都与尖晶石 $LiMn_2O_4$ 标准衍射图谱相吻合，属 Fd3m 空间群，无其它杂质峰存在，说明合成产物都是纯尖晶石相结构。图 5-3 尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的（111）衍射峰。可以看出，与未掺杂的尖晶石 $LiMn_2O_4$ 相比，经 Ni 和 Ti 掺杂后的尖晶石 $LiMn_2O_4$ 的（111）峰的位置几乎没有任何变化；然而经 Fe 掺杂后的尖晶石 $LiMn_2O_4$ 的（111）峰出现了很小的位移，这可能是由于 Fe^{3+}和 Mn^{3+}之间的离子半径存在一定的差别造成。上述结果表明，在尖晶石 $LiMn_2O_4$ 中掺杂其它元素对其尖晶石结构影响很小，掺杂后的产物仍然保持较好的尖晶石结构。

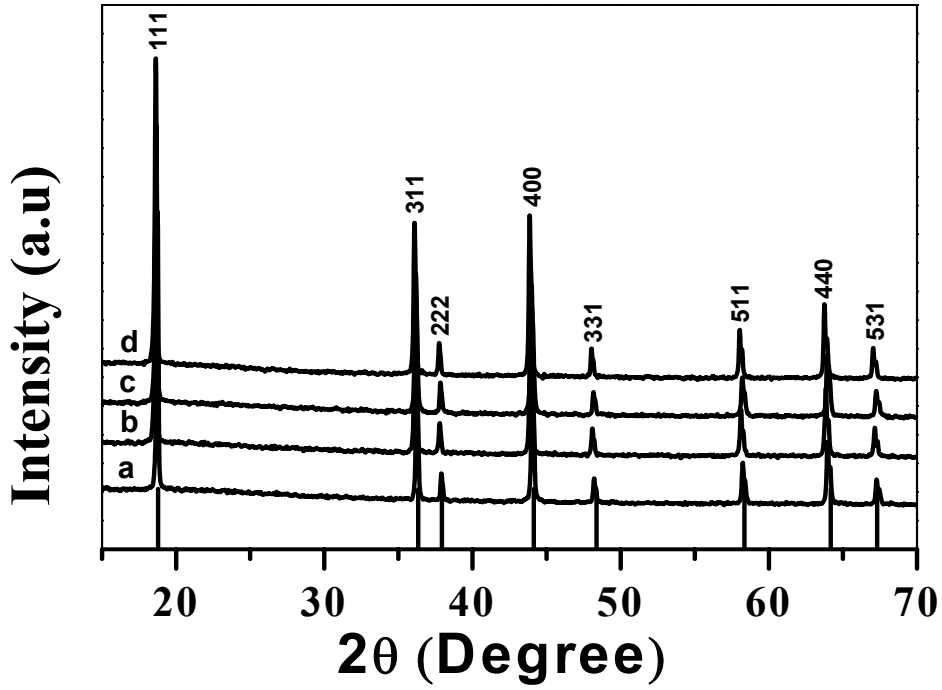

图 5-2 尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的 XRD 图与标准图谱对比。
(a) $LiMn_2O_4$；(b) $LiMn_{1.95}Ni_{0.05}O_4$；(c) $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$；(d)$LiMn_{1.95}Ti_{0.05}O_4$.

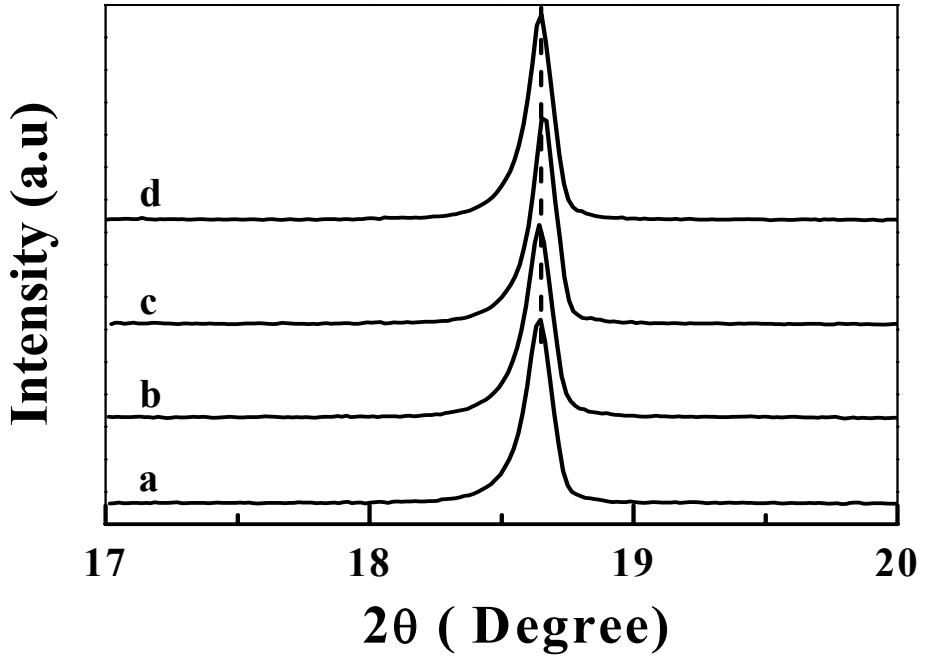

图 5-3 尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的（111）衍射峰。
(a) $LiMn_2O_4$; (b) $LiMn_{1.95}Ni_{0.05}O_4$; (c) $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$; (d)$LiMn_{1.95}Ti_{0.05}O_4$.

5.1.2 XPS 表征

XPS 实验主要用来确定尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物表面层的组成及离子存在的氧化状态。图 5-4 为尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的 XPS 全谱。可以看到，四种样品表面除 Mn、O、Ni、Fe 和 Ti 外，不存在与其它杂质元素有关的谱峰，显示我们合成的产物具有较好的纯度，没有受到其它杂质元素的污染。图 5-5 为尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的 O1s 谱，由一个强度很高的主峰（O1）以及一个强度很小的肩峰（O2）组成，它们的结合能分别为 529.6 和 531.3 eV。根据其结合能的大小可知，O1 主峰应归属于尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物中的 O^{2-}离子[30]，而 O2 肩峰则可能是由于吸附在样品表面的水和氢氧化物造成的[31,32]。此外，四种样品的 O1s 结合能几乎完全一样，表明少量 Ni、Fe、Ti 的掺杂对氧离子的价态影响很小。

图 5-6 为 $LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 中 Ni2p 的光电子能谱峰的解积。$Ni2p_{3/2}$ 的光电子能谱表现为互相融合的、宽化的谱峰，拟合结果显示，强度较大的谱峰中心在 854.4 eV，强度稍小的谱峰中心在 857.5 eV。$2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 之间的分裂能约为 18.2 eV。根据结合能的大小可知，中心位于 854.4 eV 的谱峰应归属于 Ni^{2+}，中心位于 857.5 eV 的谱峰可归属于 Ni^{3+}[33,34]。上述结果表明，在 $LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 中镍离子是以＋2 和＋3 价的混合氧化态的形式存在的。

图 5-7 为 $LiFe_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 中 Fe2p 的光电子能谱峰。$Fe2p_{3/2}$ 的结合能为 711.2 eV，可归属于 Fe^{3+}离子[35,36]。$2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 之间的分裂能约为 13.8 eV，这与 Armelao 等报道的结果相一致[37]。

图 5-8 为 $LiTi_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 中 Ti2p 的光电子能谱峰。$Ti2p_{3/2}$ 和 $Ti2p_{1/2}$ 的结合能分别为 458.8 和 464.2 eV。$2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 之间的分裂能约为 5.4 eV，Lin 等报道[38,39]，四价钛离子和三价钛离子的 $Ti2p_{3/2}$ 结合能分别为 458.7 和 457.5 eV，它们 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 之间的分裂能分别为 5.6 和 6.3 eV。显然 $LiTi_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 中 Ti2p 的结合能与分裂能和四价钛离子的接近，从而可以得到，在 $LiTi_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 中，钛离子呈＋4 价氧化态。

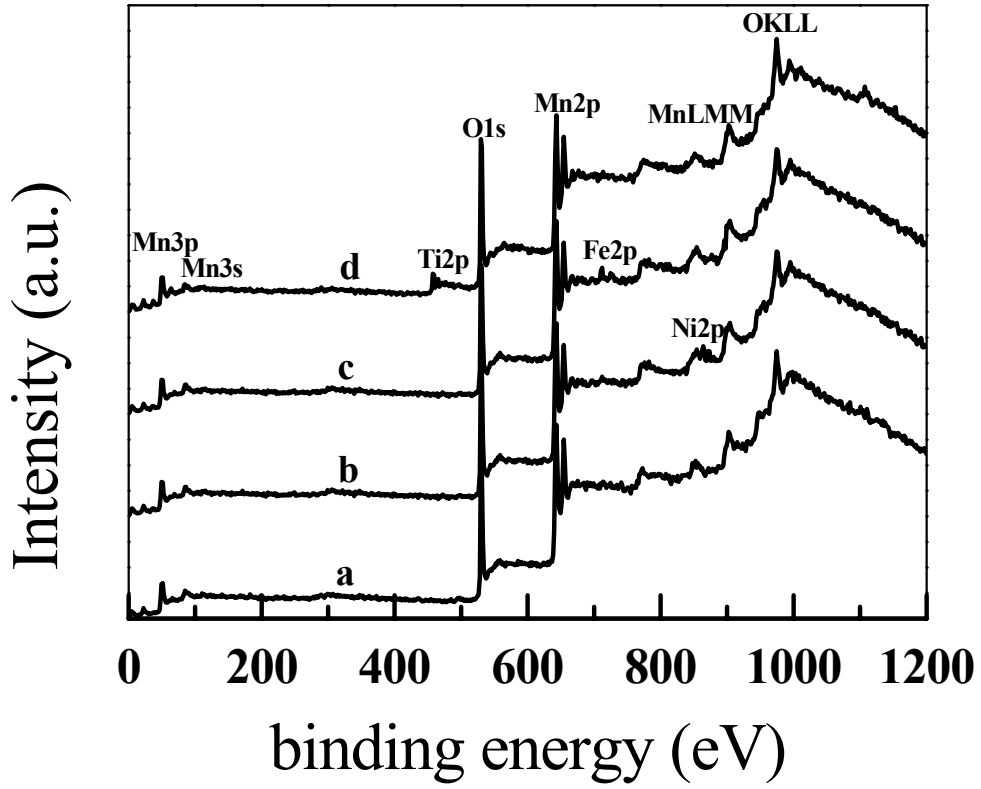

图 5-4 尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的 XPS 全谱。
(a) $LiMn_2O_4$；(b) $LiMn_{1.95}Ni_{0.05}O_4$；(c) $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$；(d) $LiMn_{1.95}Ti_{0.05}O_4$。

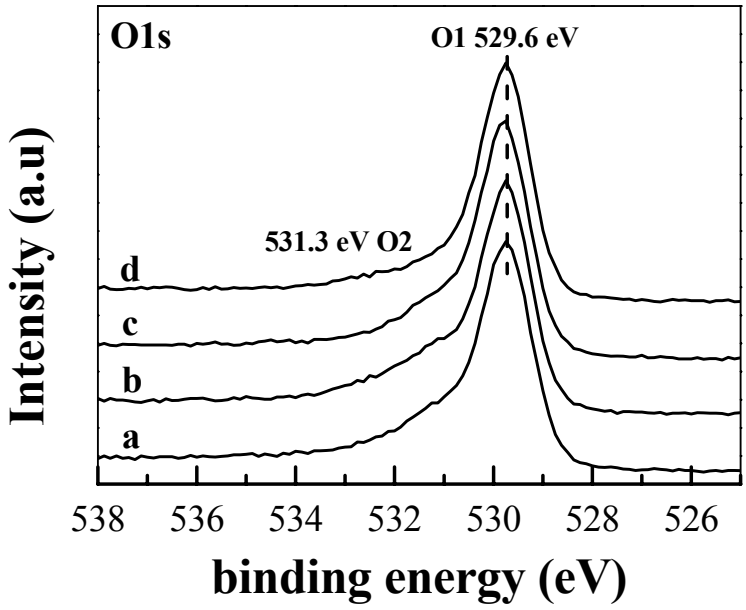

图 5-5 尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的 O1s 谱。
(a)$LiMn_2O_4$；(b)$LiMn_{1.95}Ni_{0.05}O_4$；(c)$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$；(d)$LiMn_{1.95}Ti_{0.05}O_4$。

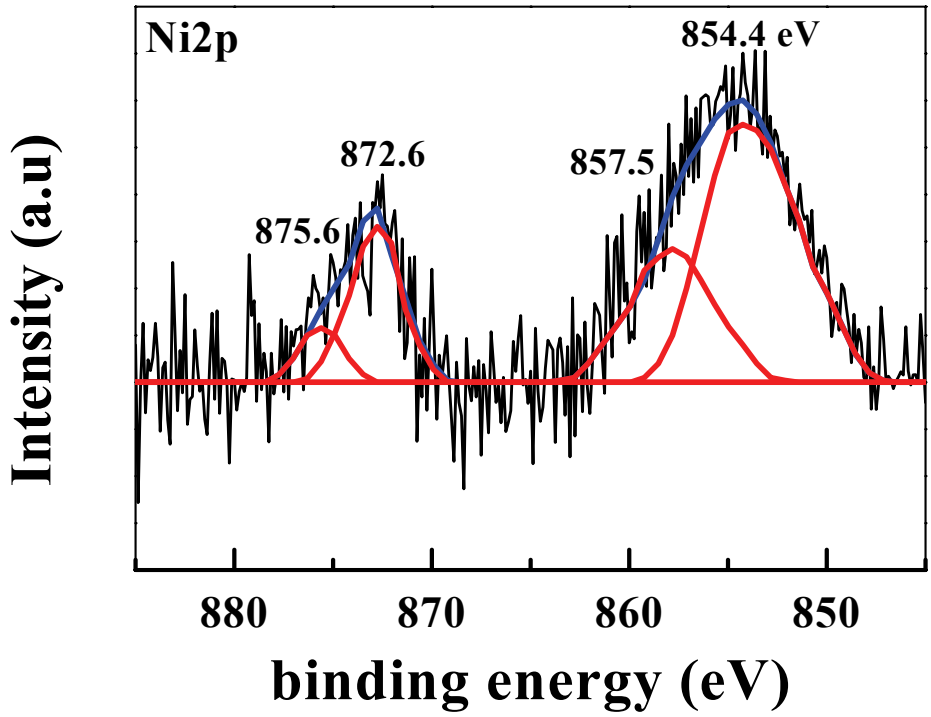

图 5-6 $LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 中 Ni2p 的光电子能谱峰。

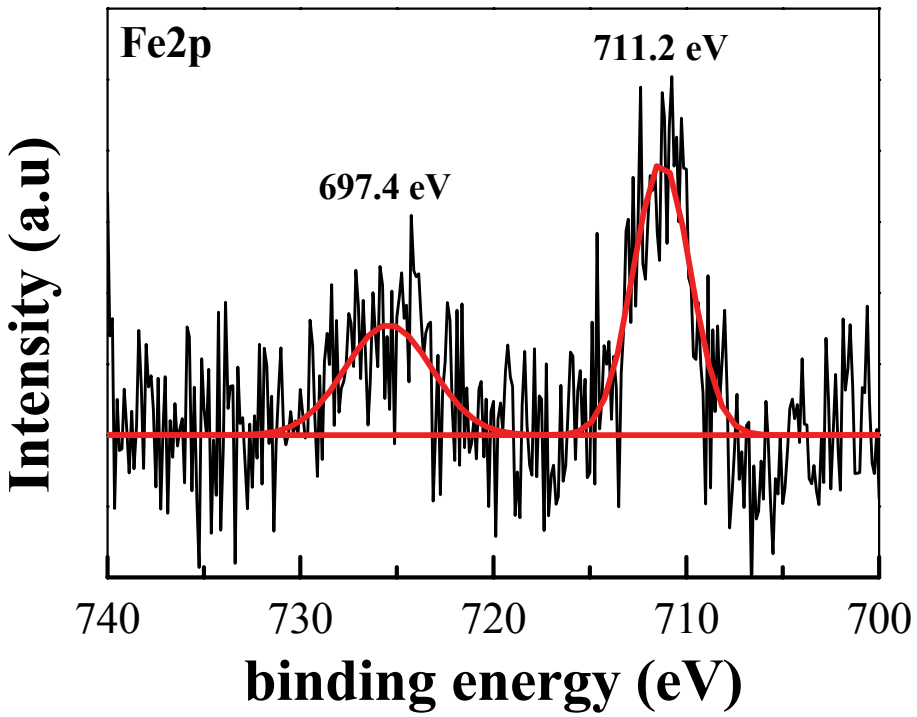

图 5-7 $LiFe_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 中 Fe2p 的光电子能谱峰。

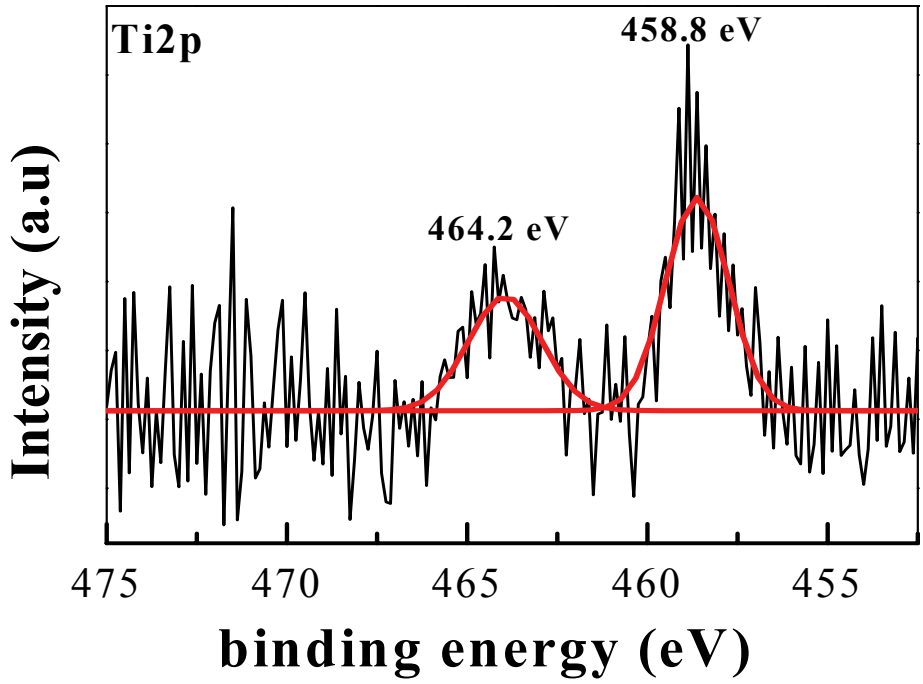

图 5-8 $LiTi_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 中 Fe2p 的光电子能谱峰。

5.1.3 SEM 表征

一般来说，材料的结晶程度越高，晶格的稳定性也越高，抗溶蚀性能也越好，相反，当结晶程度较差时，晶格结构出现很多缺陷，在锂离子脱嵌过程中结构将发生不可逆畸变，同时由于原子之间这种弱结合，表面原子很容易被电解液溶蚀，使活性物质减少，容量衰减加剧。另外，正极材料的晶粒尺寸对性能有很大影响。小晶粒利于锂离子的扩散，但正极材料比表面积较大，容易与电解液发生反应，大晶粒抗电解液的腐蚀能力增强，但锂离子的扩散阻力增大。因此，正极材料应该结晶完整，并有适当的晶粒尺寸。为此对试样进行了 SEM 分析。图 5-9 和 5-10 分别为尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物放大 10000 和 50000 倍的 SEM 图。尖晶石 $LiMn_2O_4$ 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物晶粒生长完整，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。但它们的粒径差别很大，未经掺杂的尖晶石 $LiMn_2O_4$ 粒径较大，大部分颗粒粒径约在 1~2 μm 之间，但也存在少量粒径较小的颗粒。经 Ni、Fe、Ti 掺杂后的尖晶石 $LiMn_2O_4$ 粒径相对较小，除少数大晶粒能达到 1 μm 外，大多数都小于 1 μm。此外，在 Ti 掺杂的尖晶石 $LiMn_2O_4$ 中，不同颗粒之间出现明显的团聚。