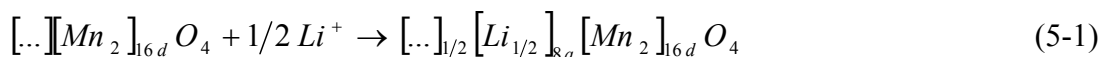


5.1.4 电化学性能表征

图 5-11 为尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的充放电曲线及其随循环次数的变化。可以看到，尖晶石 LiMn_2O_4 充放电过程中出现两个明显的平台，对应于微分一容量曲线上两对氧化还原峰（如图 5-12 所示），指示锂离子的脱出和嵌入是分两步进行的^[40-42]。锂离子的嵌入过程并不是按顺序一个一个地占据 8a 位置，而有更为复杂的模式。这是因为锂离子嵌入 $[\text{Mn}_2\text{O}_4]$ 晶格时将伴随有部分 Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+} ，但尖晶石骨架保持不变。一般情况下，因为四面体 8a 位置与四面体空位 48f 和八面体空位 16c 共面，而四面体空位 8a 与被 Mn^{4+} 占据的八面体 16d 共四个面，四面体空位 48f 与 16d 共两个面，八面体空位 16c 与邻近的 6 个 16d 共边，故在静电力的作用下嵌入的 Li^+ 应该首先进入四面体 8a 位置，因为进入其它空位将需要更大的活化能。如在 $x < 0.5$ 时锂离子先占据其中一半的 8a 位置，这与 $[\text{Mn}_2\text{O}_4]$ 晶格的超结构有关，也即存在亚晶格^[43]。此时整个晶体表现为长程有序而不再处于短程有序状态，正好是一个亚晶格全满而另一个全空，这样锂离子通过先嵌入一半的 8a 位置将有效地减小相邻锂离子间的斥力，使嵌入锂离子后的尖晶石结构保持最低的能量状态，宏观表现为在 $x=1/2$ 时晶胞参数有一突跃，这时表现出两相立方密堆积的嵌入过程：



在 $0.5 < x < 1.0$ 时，锂离子嵌入另一半 8a 位置：



图 5-12 为尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的循环性能曲线。尖晶石 LiMn_2O_4 的初始放电比容量约为 114 mAh/g，但循环性能很差，随循环次数的增加，放电比容量迅速衰减，20 周后其放电比容量只有初始放电容量的 60%。Ni、Fe、Ti 掺杂尖晶石 $\text{LiMn}_{0.95}\text{Mn}_{1.05}\text{O}_4$ 的放电初始比容量比尖晶石 LiMn_2O_4 下降了很多，其中掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 初始放电比容量下降最为严重，达 20% 以上。这主要是因为掺杂元素进入晶格结构中八面体 16d 的位置，取代了一部分锰，从而引起放电初始比容量的降低。Ni、Fe、Ti 掺杂尖晶石 $\text{LiMn}_{0.95}\text{Mn}_{1.05}\text{O}_4$ 的放电比容量随循环次数的增加缓慢下降，其中掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 具有最好的循环性能，94 周后仍具有 76% 的容量保持率。上述结果表明，Ni、Fe、Ti 掺杂后虽然降低了材料的比容量，却改善了材料的循环性能。

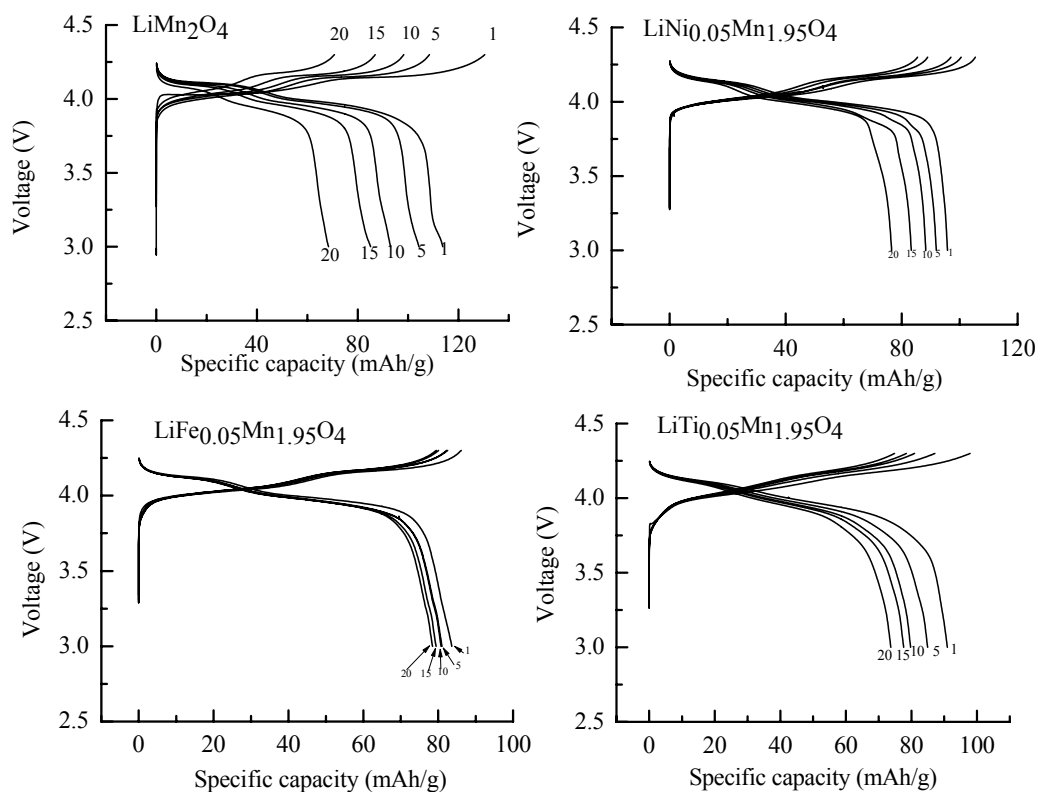


图 5-11 尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的充放电曲线及其随循环次数的变化。(曲线上的数字为循环次数)

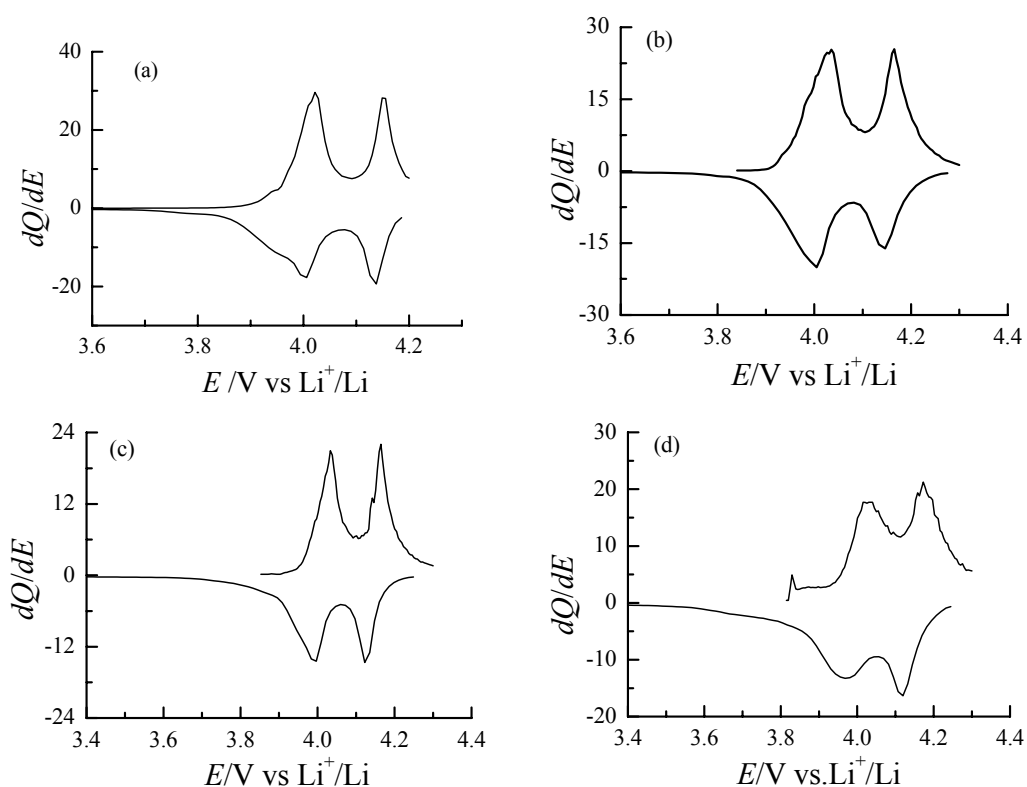


图 5-12 尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的微分一容量曲线。
(a) LiMn_2O_4 ; (b) $\text{LiMn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$; (c) $\text{LiMn}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$; (d) $\text{LiMn}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$.

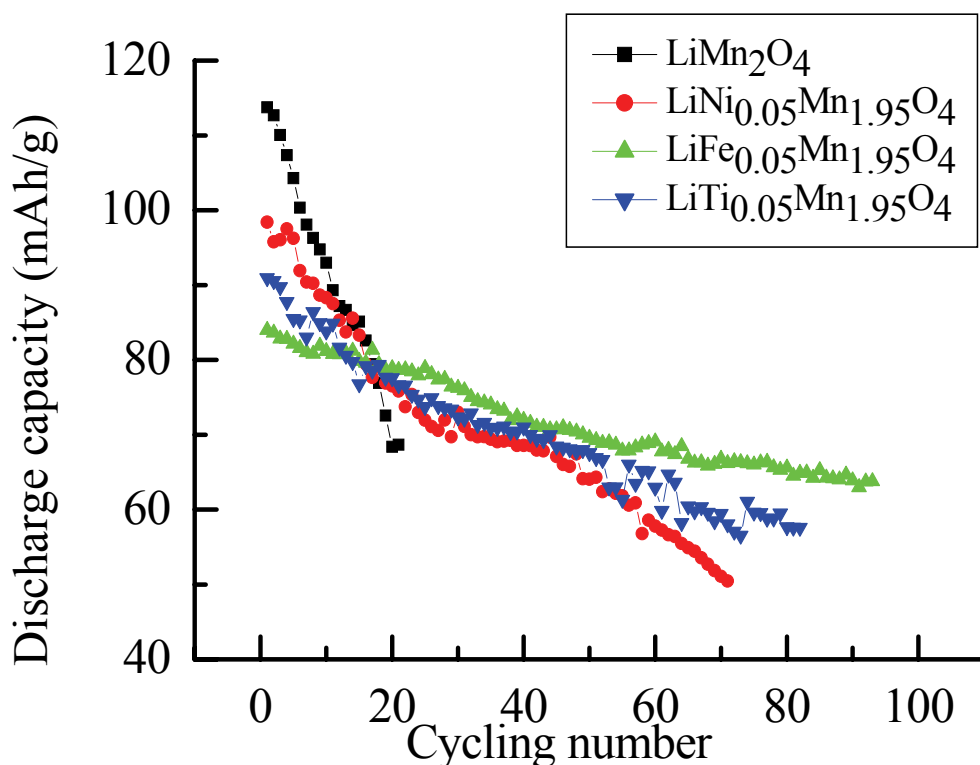


图 5-13 尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物的循环性能曲线。

5.2 尖晶石 LiMn_2O_4 正极/电解液界面特性的 EIS 研究

5.2.1 尖晶石 LiMn_2O_4 正极充放电过程的 EIS 谱基本特征

图 5-14 为 5°C 下，尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。可以看出， 5°C 下，尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中， 3.7 V 时的 Nyquist 图由三部分组成，即高频区域的一个小半圆，中频区域的一段圆弧和低频区域的一条斜线。这与在进行电化学扫描循环之前，尖晶石锂锰氧化物材料表面总是被一层 Li_2CO_3 原始膜所覆盖是一致的^[44]。随着电极电位的升高，中频区域圆弧的曲率半径不断减小，至 3.9 V 时，中频区域演变为一个完整的半圆。Aurbach 等^[44-46]认为，HFA 反映锂离子在 SEI 膜中的迁移；MFA 反映锂离子在 SEI 膜和活性物的界面发生电子交换；低频区部分的斜线反映锂离子在固体中的扩散。随着电极电位的进一步升高， 3.95 V 时，HFA 和 MFA 发生了部分融合， 3.975 V 时，两者又相互分离成两个半圆，同时 HFA 演变为拉长了压扁的半圆，由此推测 HFA 可能是由两个半圆相互重叠形成，也就是说 HFA 不只与 SEI 膜有关，可能还与其它因素有关。然而在整个充放电过程中都未观察到 HFA 分裂为两个半圆； 4.2 V 以上，中频区域又变为一段弧线。在放电过程中， 4.125 V

以上, EIS 谱的特征与充电过程中 4.2 V 时相同, 即 MFA 表现为一段弧线; 4.1 V 时, EIS 一个重要特征就是出现与感抗相关的半圆, 随电极电位降低, 3.975 V 时 IL 消失, 同时 MFA 变为一个很小的半圆, 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, 由完全相互分离的 HFA、MFA 和低频区域斜线三部分组成。电极电位进一步降低过程中, 3.85 V 时, 一个奇怪的现象是 EIS 中再次出现了 IL, 至 3.7 V 时, EIS 中仍然存在 IL, 从以上结果可知, 在放电过程中 4.1~4 V 和 3.85 V 以下 EIS 中分别出现了 IL, 显示在 5℃ 下, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中, 感抗的产生机制与在 LiCoO_2 中不同, 可能存在两种不同的机制。

图 5-15 为 15℃ 时, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。可以看出, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中, 3.7 V 时的 EIS 谱特征与 5℃ 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中 3.7 V 时 EIS 谱特征类似, 也由 HFA、中频区域的一段圆弧和低频区域的斜线三部分组成。随着电极电位升高, 中频区域圆弧的曲率半径不断减小, 至 3.875 V 时, 中频区域演变为一个完整的半圆。3.9 V 时, EIS 一个重要特征就是 HFA 开始分裂为一个半圆和一段圆弧; 至 3.925 V 时, EIS 由完全相互分离的四个部分组成, 即 HFA ($>10^3$ Hz)、中高频区域的一段圆弧 (high to middle frequency arc, 缩写为 HMFA) ($10^3\sim 10$ Hz)、MFA ($10\sim 1$ Hz) 及低频区域的直线 (<0.1 Hz)。此时从其 Bode 相角图上 (如图 5-16 所示) 可清楚地看到 $10^5\sim 1$ Hz 之间存在三个峰; 3.95 V 时, HFA 和 HMFA 又发生重叠, 至 3.975 V 时, HFA 和 HMFA 又重新融合为一个拉长压扁的半圆。上述结果表明尖晶石 LiMn_2O_4 正极 EIS 谱的高频区域半圆是由两个半圆相互重叠而成的, 它包含两个时间常数, 在大多数情况下这两个时间常数不能够相互分离成为两个半圆, 因此 Aurbach 等^[44-46]将其仅仅归因于锂离子在 SEI 膜中的迁移, 显然是不够全面的。众所周知, 虽然尖晶石 LiMn_2O_4 和 LiCoO_2 具有不同的电阻传递机制, 但它们都为半导体, 而且在嵌脱锂的过程中其电子电导率都会可逆的增大和减小^[47]。由此根据前文我们关于锂离子嵌入 LiCoO_2 的动力学过程的研究结果 (第四章第二节) 推测, HMFA 可能与尖晶石 LiMn_2O_4 材料电子电导率有关。3.975 V 时, EIS 的重要特征是分别在 100Hz 附近和 3.83~0.1 Hz 之间 (即 1Hz 附近) 各存在一与感抗相关的半圆 (我们分别将其称为 High

frequency inductive loop 和 Low frequency inductive loop, 分别缩写为 HFIL 和 LFIL), 这进一步证实了我们前文的推测, 即尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中, 感抗的产生机制与在 LiCoO_2 中不同, 存在两种不同的机制。4.0 V 时, 100 Hz 附近的 IL 消失, 表明它可能更易于在低电位下形成, 此时 EIS 由四个部分组成, 高频区域由 HFA 和 HMFA 相互重叠而成的一个半圆、MFA、LFIL 和低频区域的直线。随着电极电位进一步升高, 4.175 V 时, LFIL 消失, 4.225 V 时, 与 5°C 下尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中一样, MFA 演变为一段弧线。

15°C 时, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次放电过程中 (如图 5-17 所示), 4.15 V 以上, EIS 谱的特征与充电过程中 4.225 V 以上时 EIS 谱的特征相似; 随电极电位的降低, 4.125 V 时, EIS 中出现了 IL, 随后 4.1 V 时, IL 消失。随电极电位的进一步降低, 4.025 V 时, EIS 中再次出现 IL, 至 3.9 V 时 IL 消失。上述结果与 5°C 下尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次放电过程中 IL 出现的规律基本相同, 即在放电过程中感抗会在两个不同的电位区间出现。3.9 V 以下, 随电极电位降低, EIS 谱特征的变化规律与充电过程中随电极电位升高的变化规律基本相反, MFA 由一个完整的半圆逐渐变为一段圆弧。

图 5-18 为 15°C 时, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极第二周充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。15°C 下, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极第二周充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化规律与首次充放电过程中的变化规律相似。两者之间的差别在于: (1) 在第二周充电过程中没有观察到高频区域压扁拉长的半圆发生分裂的过程, 显示经历充放电循环后, 二者时间常数更加接近, 这一结果表明 HFA 和 HMFA 都会受到充放电过程的影响; (2) 在第二周充放电过程中只在 4 V 时观察到微弱的感抗存在, 表明第二周充放电过程中感抗减小, 可以预测随充放电循环周数的增加, 感抗将完全消失。

图 5-19 为室温 (25°C) 时, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次放电过程中的 EIS 谱的特征随电极电位的变化。尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中的 EIS 谱的特征随电极电位的变化规律与 15°C 下尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中的变化规律相似。两者之间的差别在于: (1) 室温下尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中, 与 15°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极第二周充放电过程中一样, 没有观察到高频区域压扁拉长的半圆发生分裂的过程, 表明只能在特定的条件下, 才能观察

到 HFA 和 HMFA 的分裂过程；(2) 室温下尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中，只在充电过程中 3.975 和 4 V 时观察到微弱的感抗存在，表明温度的升高会使感抗减小，可以预测随温度的进一步升高，感抗将完全消失。

图 5-20 为 55℃ 时，尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中 4.1 V 以前的 EIS 谱特征随电极电位的变化规律与室温时尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中的变化规律相似。但充电过程中 4.1 V 以上以及整个放电过程中，高频区域半圆和中频区域开始发生相互重叠融合，而成为一个拉长的半圆。

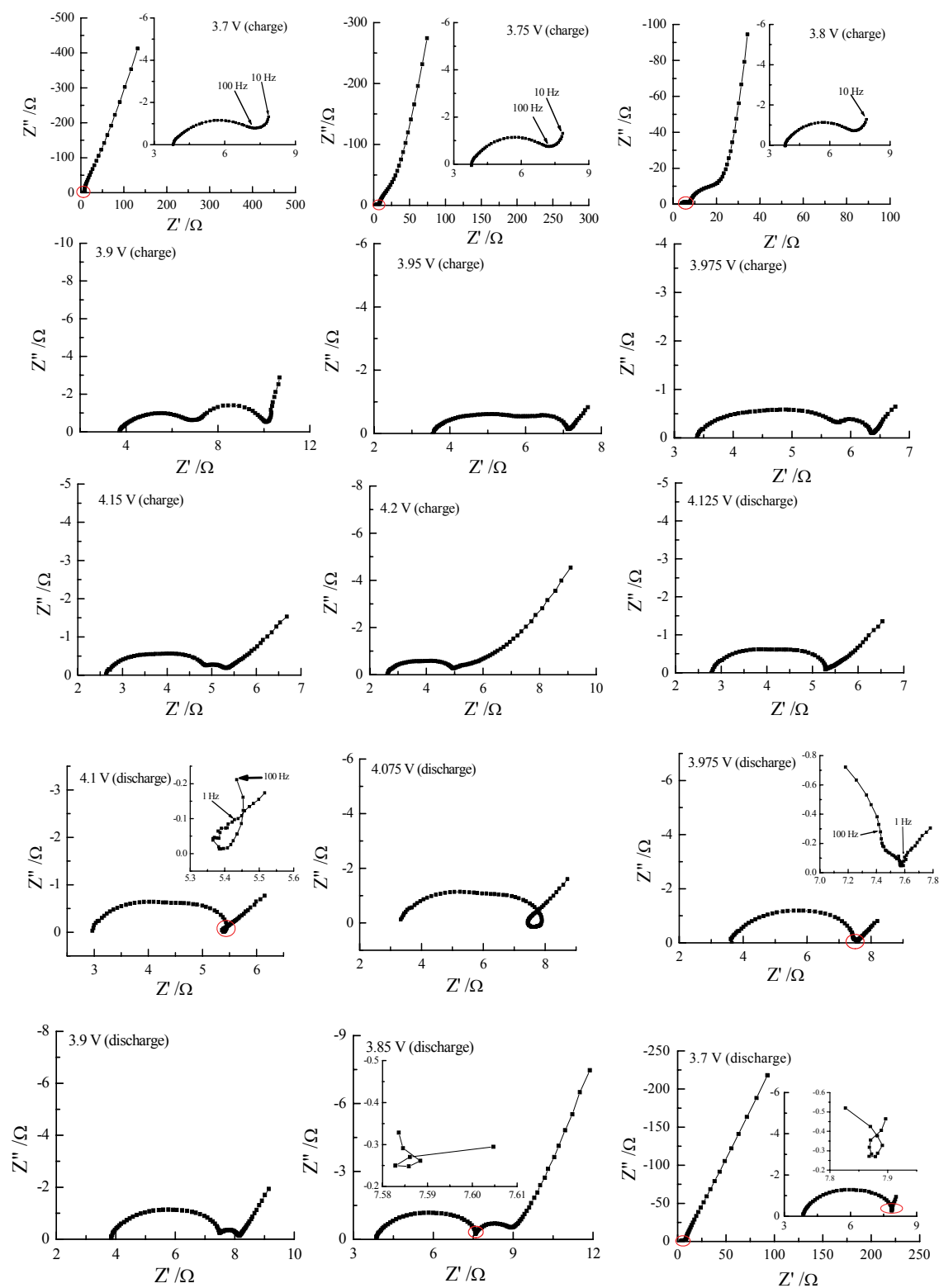


图 5-14 5°C 时，尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中的 EIS 谱的特征随电极电位的变化。

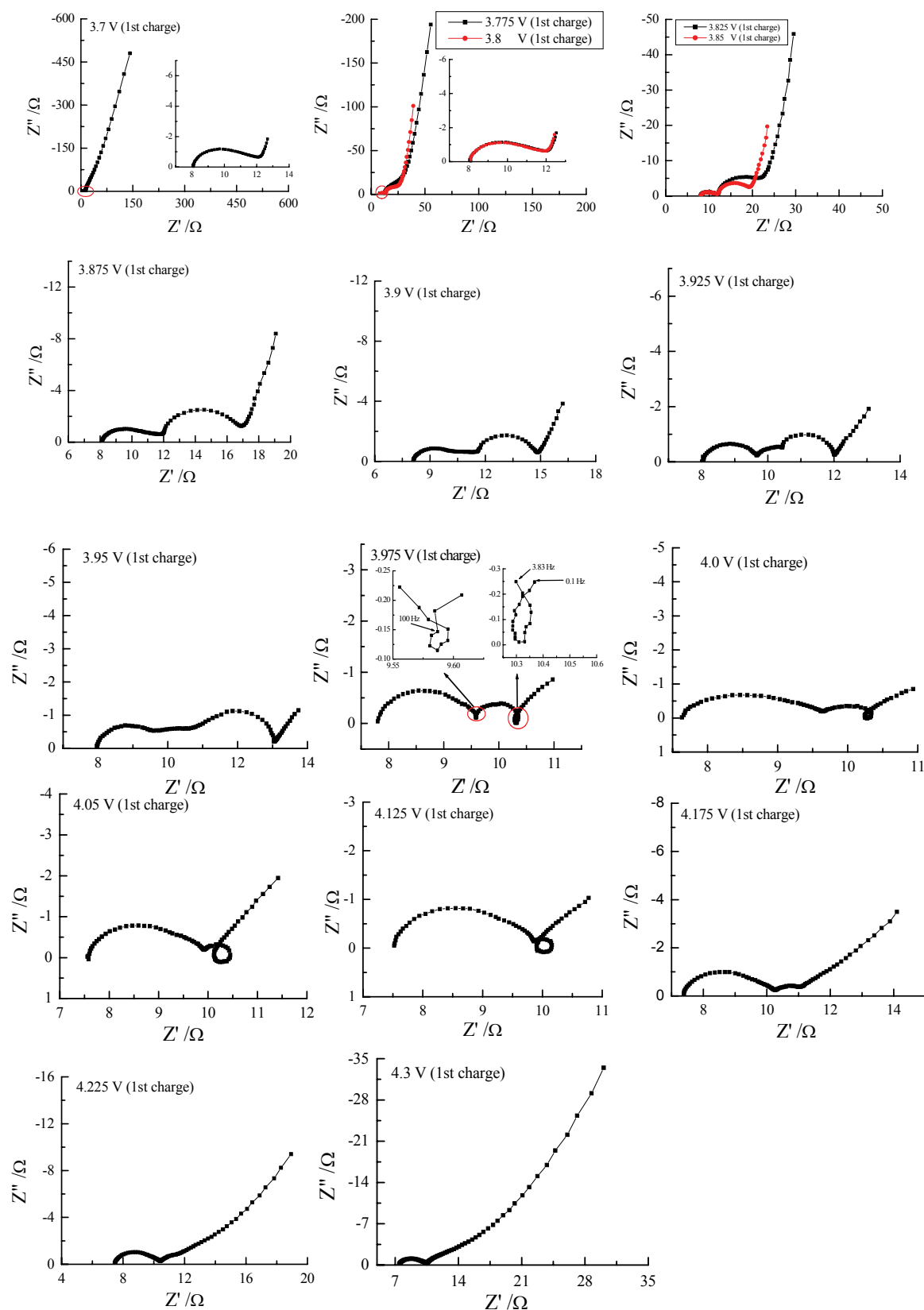


图 5-15 15°C 时，尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中的 EIS 谱的特征随电极电位的变化。

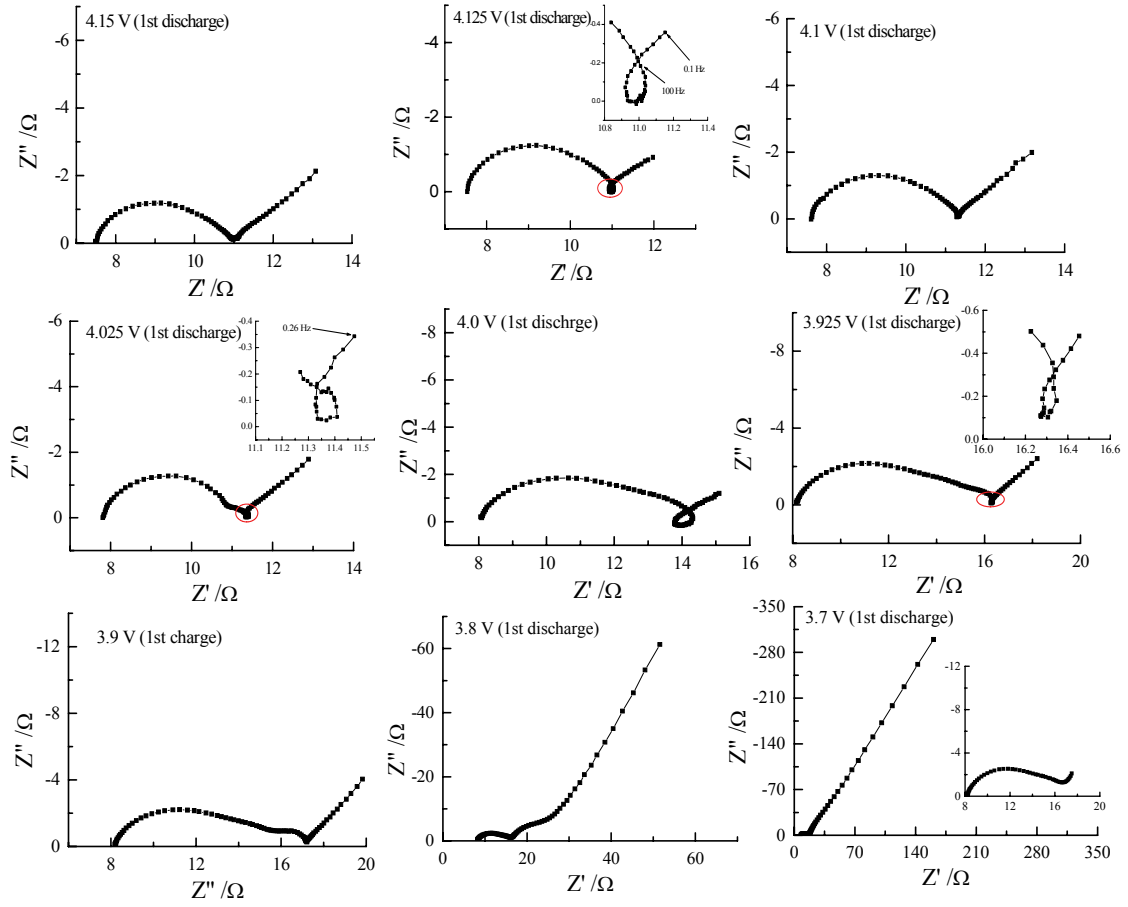


图 5-17 15℃时, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次放电过程中的 EIS 谱的特征随电极电位的变化。

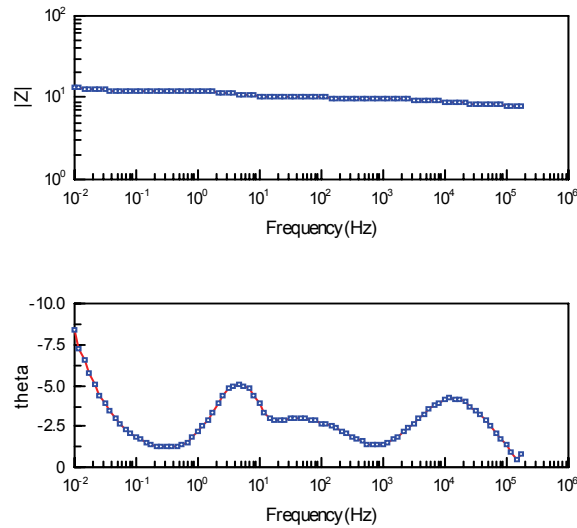


图 5-16 15℃时, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中 3.925 V 时的 Bode 图。

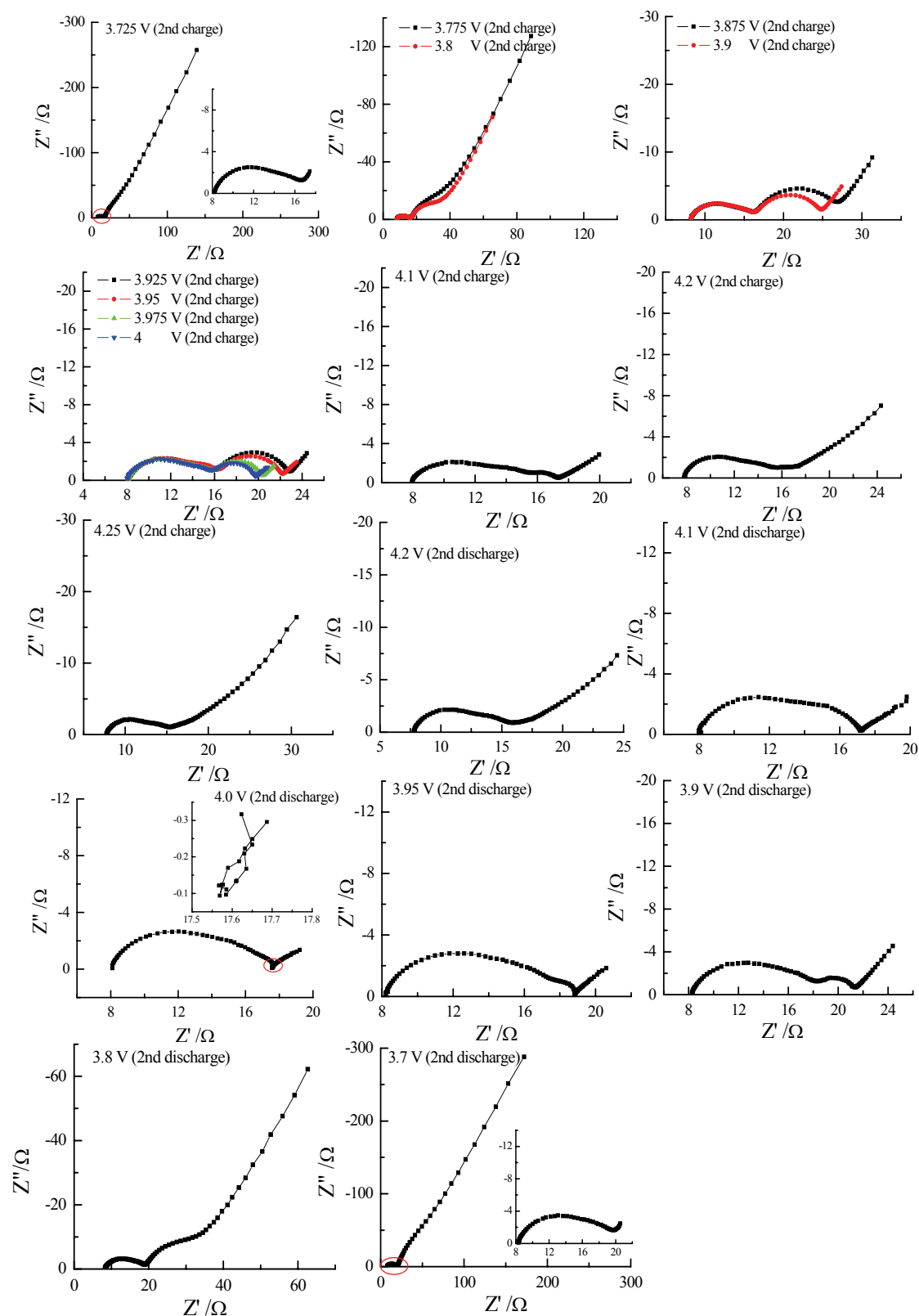


图 5-18 15°C 时, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极第二周充放电过程中的 EIS 谱的特征随电极电位的变化。

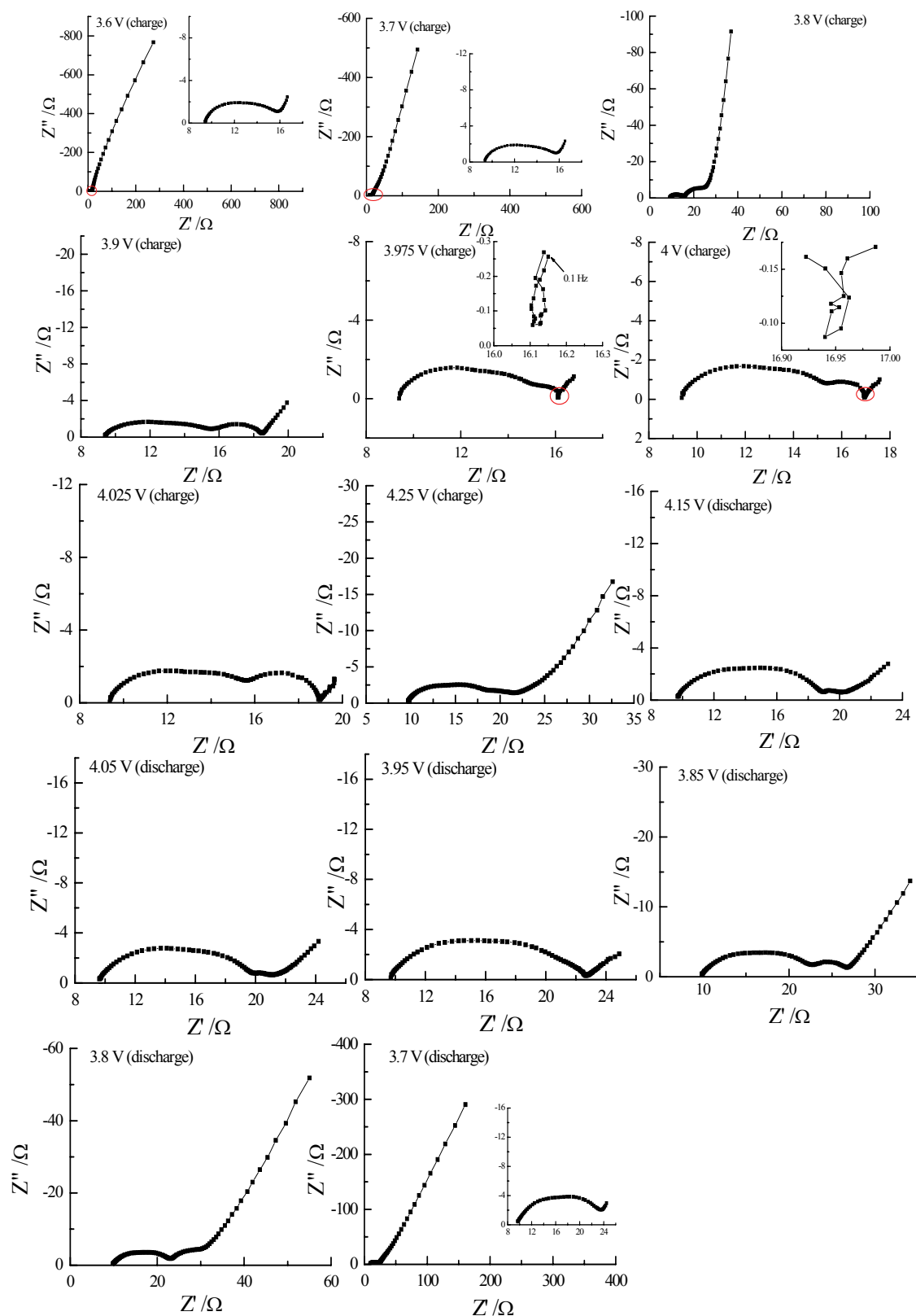


图 5-19 室温 (25°C) 时, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次放电过程中的 EIS 谱的特征随电极电位的变化。

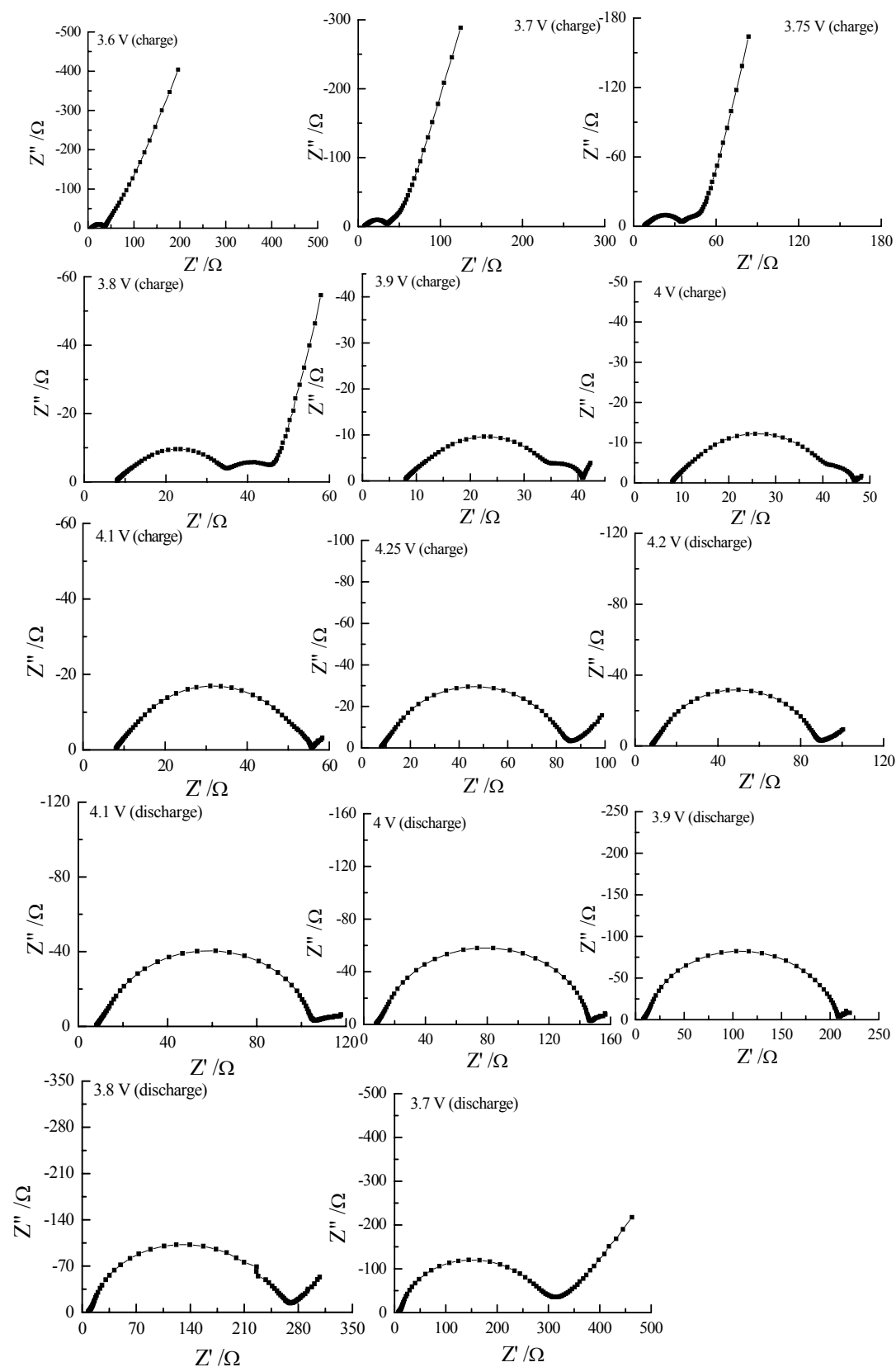


图 5-20 55℃时，尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中的 EIS 谱的特征随电极电位的变化。

5.2.2 等效电路的选取

根据本文实验结果，我们提出尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中 EIS 等效电路如图 5-21 所示。其中 R_s 代表欧姆电阻， R_{SEI} 、 R_e 和 R_{ct} 分别为 SEI 膜电阻、电子传输电阻和电荷传递电阻，电感和与之对应的电阻分别用 L 和 R_L 表示，SEI 膜电容 C_{SEI} 、电子电阻相关电容 C_e 、双电层电容 C_{dl} 以及扩散阻抗分别用恒相角元件（CPE） Q_{SEI} 、 Q_e 、 Q_{dl} 和 Q_D 表示，CPE 的定义如前文所述。

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 R_L/L 等效电路实现对不同电位下 EIS 的拟合。图 5-21 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 5-22 所示，实验数据曲线与拟合曲线实现较好重叠。

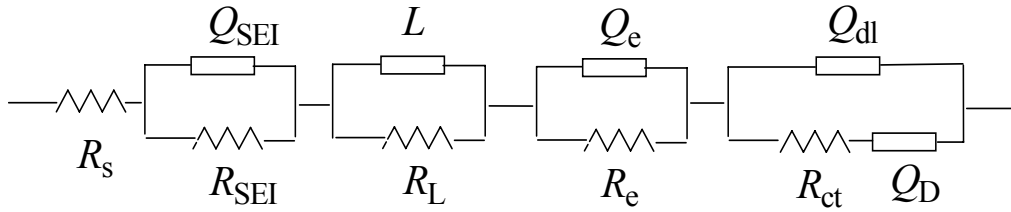


图 5-21 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中首次充放电过程中 EIS 的等效电路。

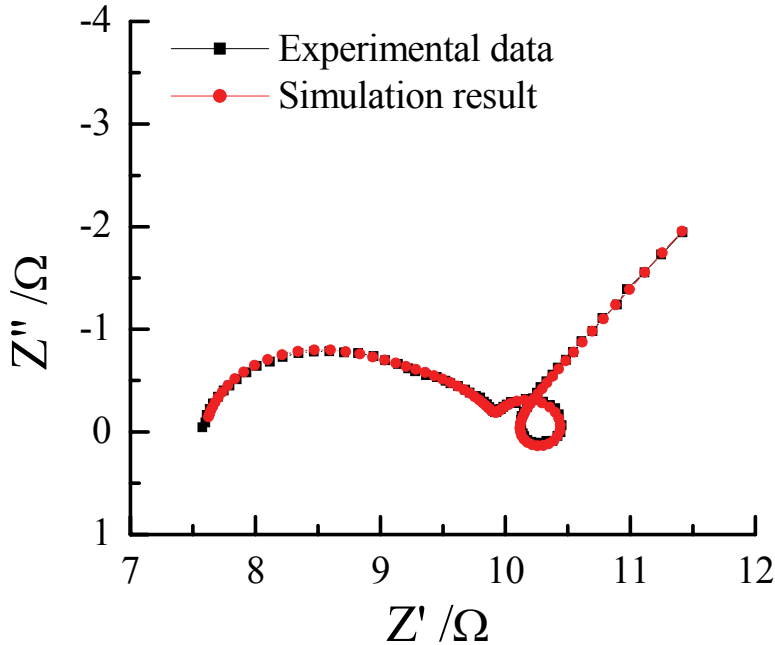


图 5-22 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中 4.05 V 时 EIS 实验数据与使用图 5-21 所示等效电路模拟结果对比。

5.2.3 尖晶石 LiMn_2O_4 正极充放电过程 EIS 的等效电路分析

图 5-23 为尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中, 不同温度时, R_{SEI} 随电极极化电位的变化。在不同的温度下, SEI 膜阻抗具有不同的变化规律, 这可能与在不同温度下 SEI 膜组成不同有关。但总的来说, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极在不同温度下首次充放电过程中, SEI 膜阻抗均较小, 在整个充放电过程中都小于 $10\ \Omega$, 温度升高并没有导致 SEI 阻抗的明显增大。尤其值得强调的一点是, 55°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中, SEI 膜不仅阻抗值较小, 而且在充放电过程中随电极电位的改变 SEI 膜阻抗变化非常小, 与室温时尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中 SEI 膜阻抗随电极电位改变而不断增大相比, 显示高温下在尖晶石 LiMn_2O_4 正极表面更易于快速形成稳定的 SEI 膜。此外, 15°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次放电过程中, $3.975\sim 3.95\ \text{V}$ 之间 SEI 膜阻抗迅速增大, 可能是由于锂离子

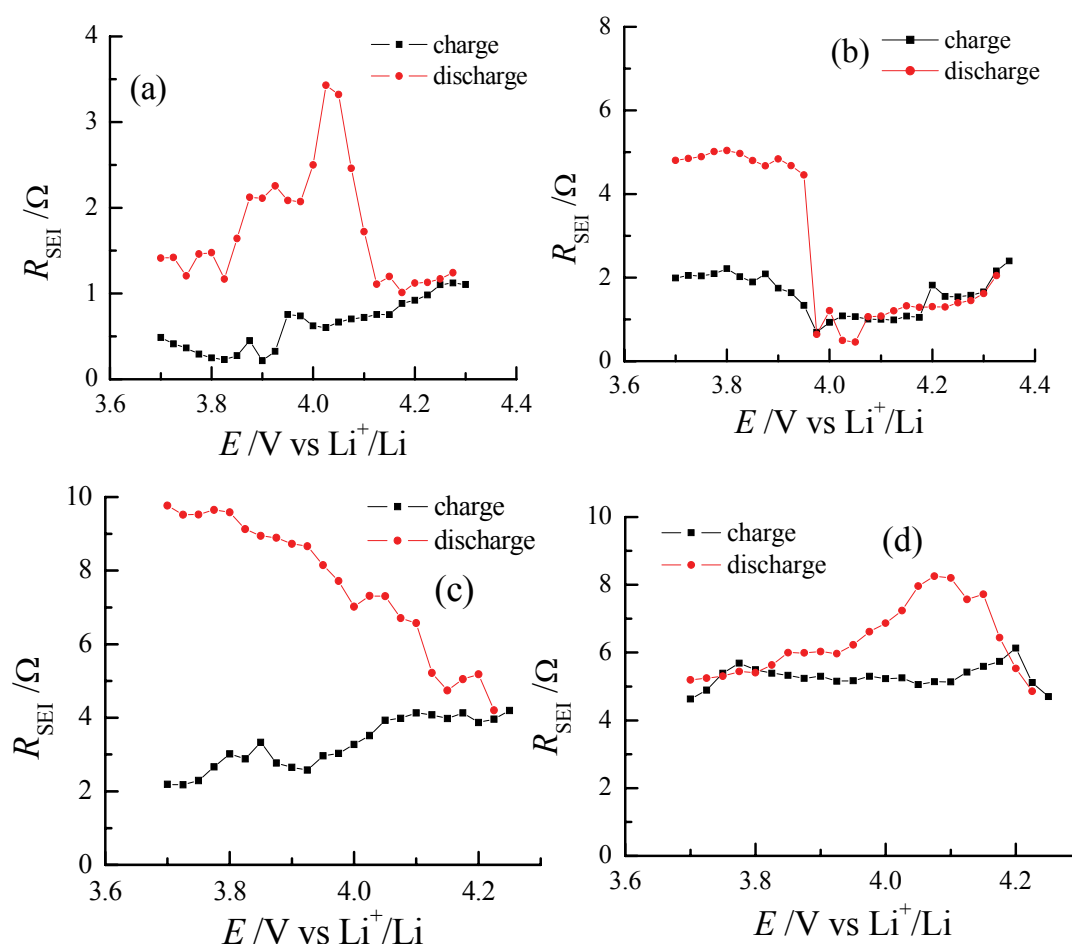


图 5-23 尖晶石 LiMn_2O_4 电极在充放电过程中, 不同温度下, R_{SEI} 随电极极化电位的变化。(a) 5°C , (b) 15°C , (c) 室温 (25°C), (d) 55°C

子嵌入过程中, 尖晶石 LiMn_2O_4 材料颗粒体积膨胀, 导致其表面 SEI 膜破碎造成的。5℃时尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次放电过程中, 在 4~4.1 V 之间也表现出类似的变化趋势, 但在更低的电位下, SEI 膜阻抗却随电极电位降低而减小。表明在低温下, SEI 膜能够更好的适应锂离子嵌入过程中, 材料颗粒体积的变化。从以上结果可以得知, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中, 温度的增高并不会导致 SEI 膜阻抗的增大, 由此可以推测 SEI 膜阻抗的变化不是造成高温下尖晶石 LiMn_2O_4 正极容量衰减的主要原因。

图 5-24 为尖晶石 LiMn_2O_4 正极在首次充放电过程中, 不同温度时, R_e 随电极电位的变化。在 5℃、15℃和室温 (25℃) 时, R_e 在充电过程中随电极电位的升高而减小, 在放电过程中随电极电位降低而增大, 而且在室温时表现出较好的可逆性, 这与文献报道尖晶石 LiMn_2O_4 在嵌脱锂过程中其电子电导率会可逆的增大和减小基本上是一致的, 进一步证实 HMFA 应归属于材料的电子性能。但在首次充放电过程中, 5℃和 15℃时 R_e 随电极电位变化的可逆性都较差, 这可能是由于在首次充放电过程中, 无论电极表面还是材料的晶体结构本身都经历了较大的变化导致。此外, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极在充放电过程中电子电阻随电极电位变化并无类似 LiCoO_2 正极在充放电过程中电子电阻随电极电位变化的规律性, 这是因为与 LiCoO_2 的导电机理不同, 尖晶石 LiMn_2O_4 是混合价态化合物 ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), 其电子的传导主要依靠电子在低价 (Mn^{3+}) 和高价 (Mn^{4+}) 离子之间的跃迁实现^[48,49]。其电子电导率主要由两个方面的因素决定: (1) 载流子 (Mn^{3+} 中的电子) 的量; (2) 载流子的跃迁长度 (Mn-Mn 原子间的距离)。在锂离子脱嵌过程中一方面会引起 Mn^{3+} 氧化为 Mn^{4+} 导致载流子数量减小, 从而致使尖晶石 LiMn_2O_4 电子电导率降低; 另一方面, 锂离子的脱嵌会引起尖晶石结构中 Mn-Mn 原子间距离的收缩, 从而导致尖晶石 LiMn_2O_4 电子电导率增高。实验中测量到的电子电导率的变化即是上述两种相反效应的加和。锂离子在脱出过程中, 电子电导率随电极电位升高而增大 (即 R_e 随电极电位的升高而减小), 显示载流子跃迁距离的减小是导致锂离子脱出过程中电子电导率变化的主要原因, 它对电子电导率的影响要比载流子量的减小对电子电导率的影响大得多。55℃时, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极在首次充放电过程中, R_e 随电极电位的变化规律与在 5℃、15℃和室温时完全不同。首先在 5℃、15℃和室温下, 充电过程中 3.7 V 时 R_e 的

值均小于 $5\ \Omega$ ，而且在整个充放电过程中 R_e 的值始终也都小于 $5\ \Omega$ ；然而 55°C 下充电过程中 $3.7\ \text{V}$ 时 R_e 的值约为 $25\ \Omega$ ，增大了近 5 倍，显示 55°C 下尖晶石结构具有较大 Mn-Mn 原子间距；其次 55°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在首次充电过程中 $3.9\ \text{V}$ 以下时， R_e 随电极电位升高而降低，与在 5°C 、 15°C 和室温下相同，反映了尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距的减小；但在电位进一步升高过程中， R_e 随电极电位升高而缓慢增大。此外，在放电过程中， R_e 随电极电位的降低快速增大，至 $3.7\ \text{V}$ 时， R_e 的值接近 $250\ \Omega$ ，比其初始值（充电过程中 $3.7\ \text{V}$ ）高出了 1~2 个数量级，指示 55°C 时尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距在充电过程中 $3.9\ \text{V}$ 以上不能够进行有效的收缩，而在放电过程中 Mn-Mn 原子间距快速增大，远超出了充电过程中 Mn-Mn 原子间距收缩值。

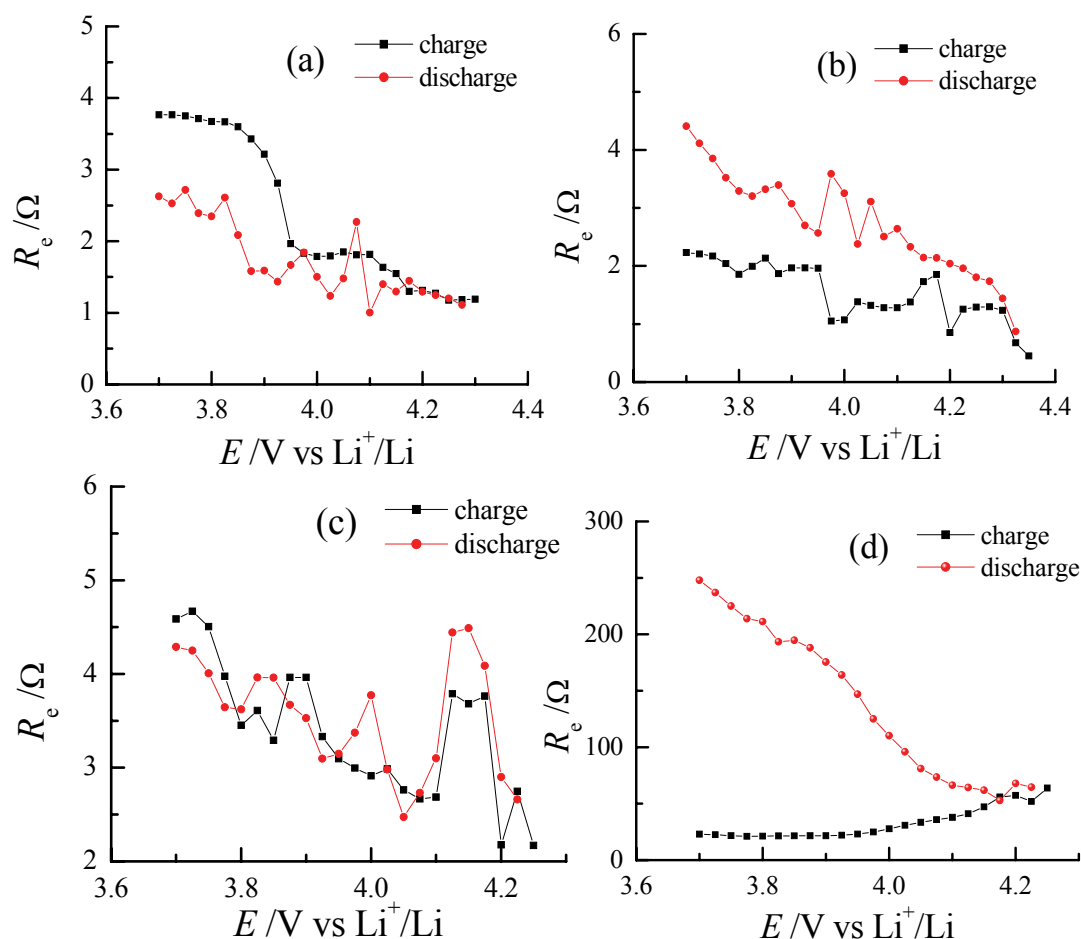


图 5-24 尖晶石 LiMn_2O_4 电极在充放电过程中，不同温度下， R_e 随电极电位的变化。(a) 5°C ，(b) 15°C ，(c) 室温，(d) 55°C

图 5-25 为尖晶石 LiMn_2O_4 正极在充放电过程中, 不同温度时, R_{ct} 随电极电位的变化。如前文所述, 如假定不存在嵌入电极的锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互作用, R_{ct} 与嵌锂度 x 具有如下关系,

$$R_{ct} = \frac{1}{fFAk_s x^{0.5} (1-x)^{0.5}} \quad (5-3)$$

其中 K_s 为标准速率交换常数。(5-3)式预示, 当 $x \rightarrow 0$ 或 1 时, R_{ct} 快速增大, 当 $x \rightarrow 0.5$ 时, R_{ct} 减小, 即在充放电过程中, R_{ct} 随电极电位升高或降低表现为先减小后增大。可以看出, 在 5°C 、 15°C 和室温下, R_{ct} 随电极电位的变化均与(5-3)式基本符合, 3.9~4.1 V 之间 R_{ct} 随电极电位几乎不变, 显然是由于存在嵌入电极的锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互作用的缘故。然而在 55°C 时, 虽然在充电过程中 R_{ct} 随电极电位的变化仍然基本符合(5-3)式, 但在放电过程 R_{ct} 随电极电位的变化与(5-3)式预示的结果完全不同, R_{ct} 随电极电位的降低总体上呈现不断增大的趋势。而且与在 5°C 、 15°C 和室温下不同, 55°C 时相同电位下放电过程中的

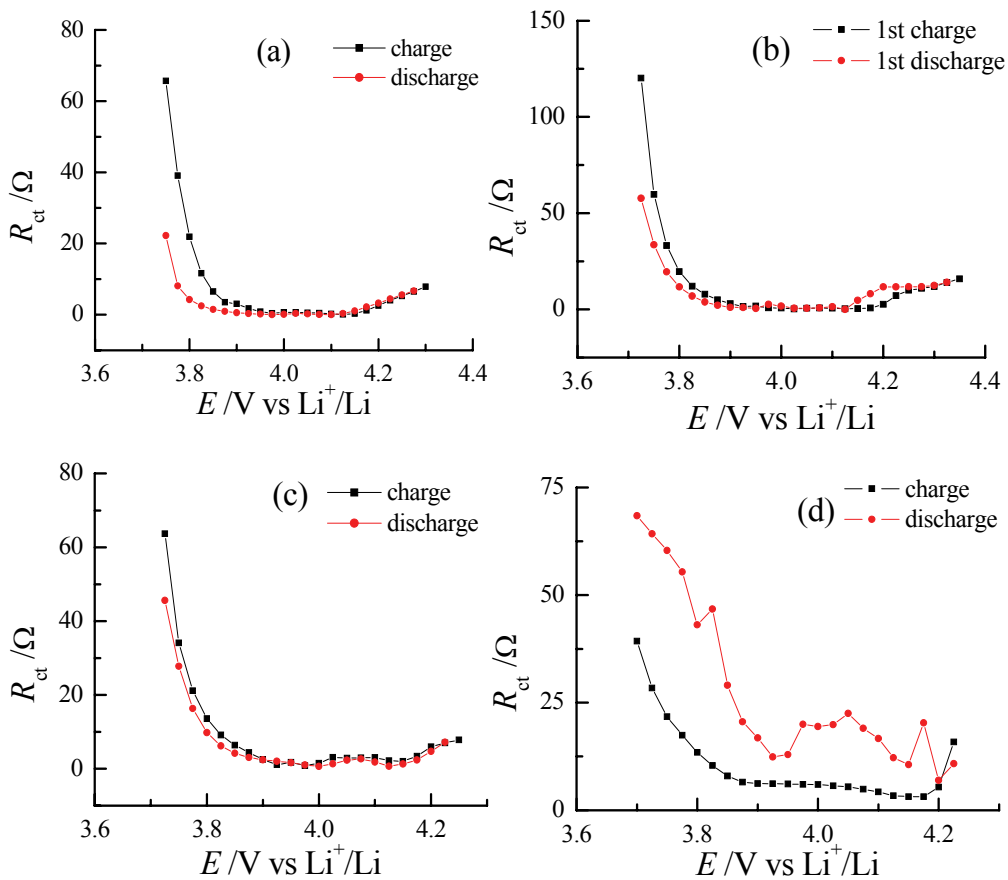


图 5-25 尖晶石 LiMn_2O_4 正极在充放电过程中, 不同温度下, R_{ct} 随电极极化的变化。(a) 5°C , (b) 15°C , (c) 室温, (d) 55°C

R_{ct} 值都明显大于充电过程中的 R_{ct} 值。上述结果表明, 高温 (55°C) 会影响锂离子在尖晶石 LiMn_2O_4 中的嵌脱过程, 造成放电过程中电荷传递的困难, 这与高温导致在放电过程中 R_e 随电极电位降低快速增大是一致的。由此推测这可能也是由于放电过程中尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距快速增大, 远超出了充电过程中 Mn-Mn 原子间距收缩造成的。

5.2.4 感抗产生机制的探讨

如前文所述, 我们认为在 Li/LiCoO_2 电池体系中, 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平衡性, 导致不同 LiCoO_2 颗粒之间锂离子的脱出量不同, 产生被 SEI 膜分隔的富锂和贫锂区域, 从而在被 SEI 膜分隔的 LiCoO_2 和 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 0.5$) 之间形成局域浓差电池。因为 SEI 膜并不是完美无缺的, 在锂离子脱出过程中, 上述局域浓差电池中的两电极间就会有局域电流通过, 从而产生电场对抗锂离子脱出产生的电场。从图 5-14 至 5-20 中, 我们可以观察到在 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中, 与感抗相关的半圆 (IL) 同样发生在部分锂离子脱出的电位区域, 而且在第二周充放电循环过程中感抗明显减小, 同时在高温 (55°C) 下由于充放电循环前在 LiMn_2O_4 材料表面已形成稳定的 SEI 膜 (如图 5-23 所示), 则在尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程未观察到 IL, 这些现象均与局域浓差电池产生的条件和现象相吻合。此外, 从图 5-28 中可以看出, 15°C 下在尖晶石 LiMn_2O_4 正极充放电过程中, R_L 随电极电位的变化规律也与局域浓差电池模型所描述的 R_L 随电极电位的变化规律相一致。上述结果表明, 在 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中, IL 也是由于存在局域浓差电池引起的。然而与在 Li/LiCoO_2 电池体系中不同, 在 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中我们发现在尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程中, 会在两个不同的电位区域同时出现 IL, 而且在 15°C 时, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中 3.975 V , Nyquist 图中同时存在两个 IL。这些结果表明在 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中存在两种不同的局域浓差电池。众所周知, 锂离子在尖晶石 LiMn_2O_4 正极中的嵌脱过程与在 LiCoO_2 正极中不同, 锂离子的脱出和嵌入是分两步进行的, 锂离子先占据其中一半的 8a 位置 (四面体 8a 位置), 而后随电位的升高再占据其它需要更高活化能的位置。因此可以推测, 在 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中存在两种不同的局域浓差电池是由于锂离子的脱出和嵌入分两步进行造成的, 因此这两种局域浓差电池可

分别表示为 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ，它们在 Nyquist 图出现的频率范围不同。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池所产生的 IL 一般出现在中高频区域（即 HMFA 和 MFA 之间，100 Hz 附近）， $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池所产生的 IL 一般出现在中低频区域（即 MFA 和低频区域直线之间，1 Hz 附近）。图 5-26 和图 5-27 中分别给出这两种局域浓差电池模型的示意图。在尖晶石 LiMn_2O_4 充放电过程中，伴随锂离子的嵌入 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池会不断地渗漏电流，直至一半的锂离子完全嵌入（对应于 $[\text{Mn}_2\text{O}_4]$ 全部转变为 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ），即尖晶石 LiMn_2O_4 正极内部不再存在锂离子的浓差极化；随着电极电位降低，伴随着另一半锂离子嵌入 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池会开始不断地渗漏电流，直至另一半的锂离子完全嵌入（对应于 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 全部转变为 LiMn_2O_4 ），感抗消失；锂离子的脱出过程正好与上述过程相反。可以推测，在某些特定的条件下，即当锂离子脱出过程极度不均衡时，上述两种局域浓差电池可能同时存在，即在 15℃ 下，尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中 3.975 V 时所出现的情况。此外，尖晶石 LiMn_2O_4 充电过程中，锂离子的第二步脱出过程中（对应于放电过程中锂离子的第一步嵌入过程），存在 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 部分转变为 $\lambda\text{-MnO}_2$ ，这种晶格收缩的 $\lambda\text{-MnO}_2$ 相可作为电子载流子的有效传导途径，从而提高电极的导电率和导电均匀性，降低锂离子脱出过程中的不均衡性，因此可以预测，相对于 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池所产生的 IL， $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池所产生的 IL 应更易于出现，从图 5-14 至 5-20 可以看出，上述推测与本文的实验结果基本上相符。综上所述，我们将 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中在两个不同的电位区域同时出现 IL 归因于存在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 两种局域浓差电池，能够很好地解释本文中观察到的实验现象。

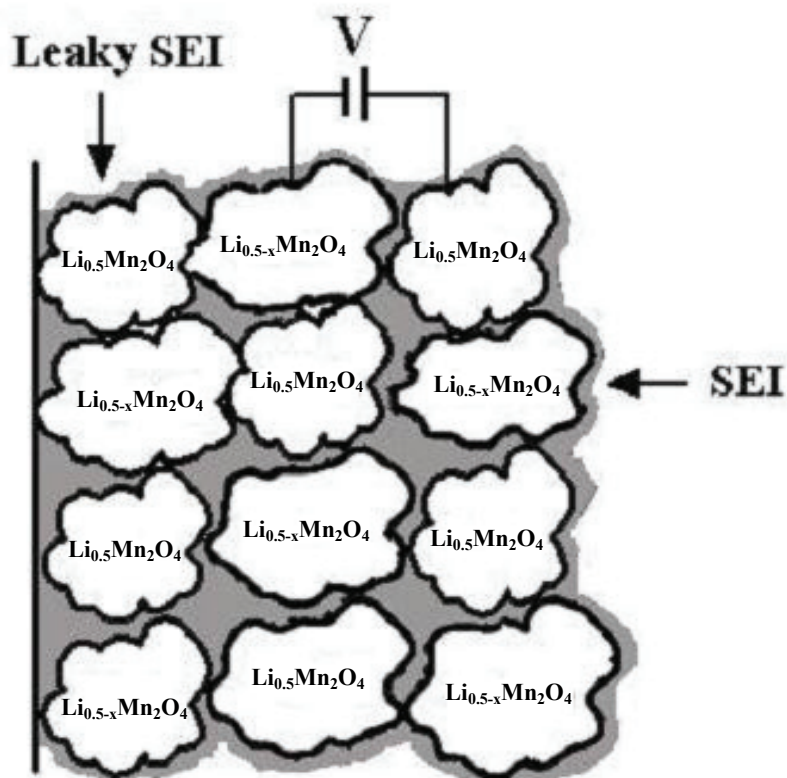


图 5-26 尖晶石 LiMn_2O_4 在首次充放电过程中， $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ / $\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池模型示意图。

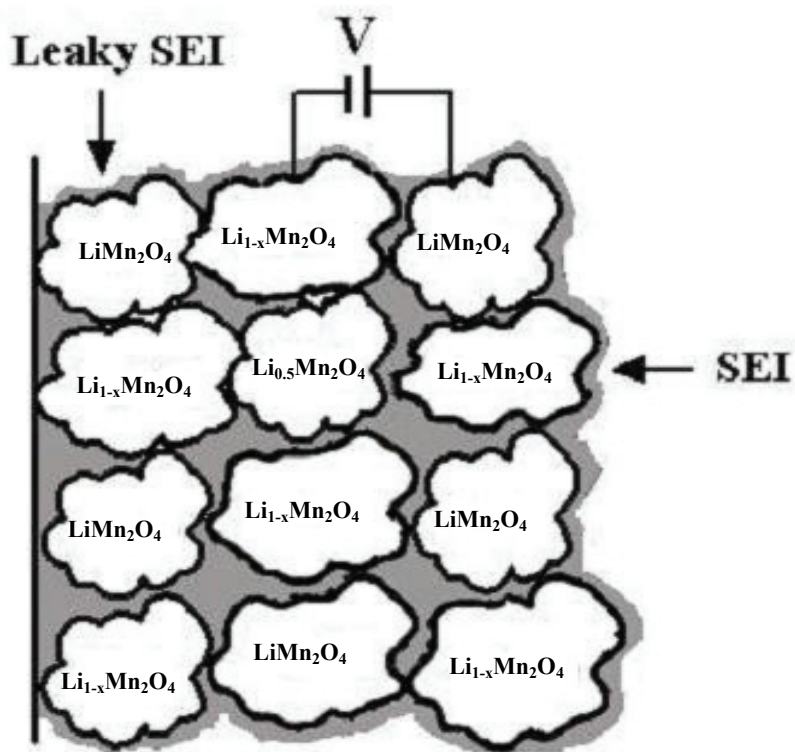


图 5-27 尖晶石 LiMn_2O_4 在首次充放电过程中， LiMn_2O_4 / $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池模型示意图。

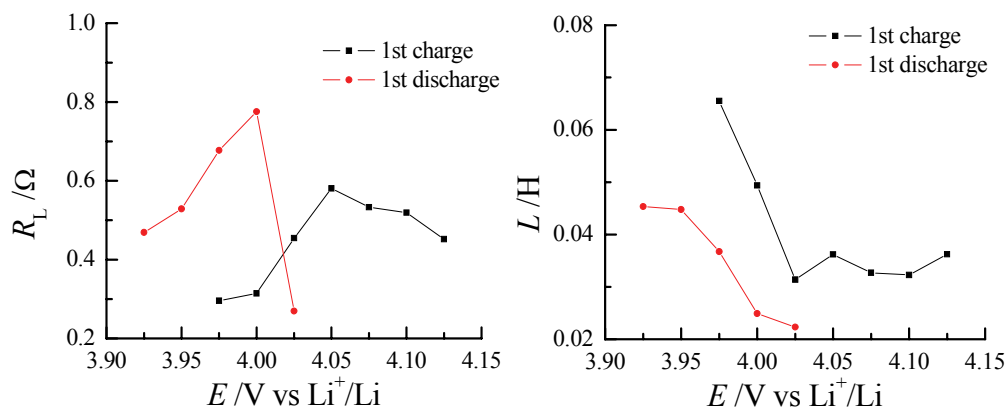


图 5-28 15°C 下, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极充放电过程中, R_L 和 L 随电极电位的变化。

5.3 掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极/电解液界面特性的 EIS 研究

5.3.1 掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程的 EIS 谱基本特征

图 5-29 和 5-30 为 5°C 下, 掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。5°C 时, 掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次在充电过程中 3.975 V 以下 EIS 谱的特征与相同温度下尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充电过程中 EIS 的谱特征相似, 即 3.7 V 时的 EIS 谱即由高频区域一个压扁拉长的小半圆、中频区域的一段圆弧和低频区域的斜线三部分组成。随电极电位升高, 中频区域圆弧的曲率半径逐渐减小, 3.95 V 时变为一个较为完整的半圆。如前所述, 高频区域压扁拉长的小半圆是由与锂离子通过 SEI 膜迁移相关的半圆和与材料电子电导率有关的半圆相互重叠形成, 中频区域半圆与电荷传递过程有关, 低频区域则反映了锂离子的固态扩散过程。当电位仅升高 0.025 V, 即 3.975 V 时, EIS 的中高频区域 (100 Hz) 附近出现了 IL, 显然这是由于此时电极中存在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池造成的, 4 V 时, IL 继续增大。4.025 V 时一个奇特的现象是 IL 变得非常大, 随电极电位进一步升高, 至 4.3 V 时 EIS 的谱特征不再发生太大的变化。在放电过程中当电位高于 4.175 V 时, EIS 的谱特征与充电过程中 4.025 V 以上时 EIS 的谱特征相同, 4.15 V 时, 虽然 EIS 中仍然存在 IL, 但 IL 已移向中低频区域, 表明 IL 产生的机制已发生变化。上述现象的产生显然是由于 Ni 的掺杂造成的。由前文 XPS 研究结果可知, 在 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 中镍离子是以 +2 和 +3 价的混合氧化态的形式存在的, 它们的浓度比大约是

3:7。镍二价和三价离子的掺杂，必然导致尖晶石结构中锰三价离子的量减小，而镍 3d 电子的结合能比锰 3d 的 e_g 电子的结合能高约 0.5 eV^[50]，即在较低的温度下镍离子不参与电子载流子的传输^[51]。因此镍离子的掺杂会导致尖晶石结构内电子载流子量减小，进而降低了材料的电子电导率，我们认为正是由于尖晶石结构内电子载流子量减小，引起锂离子在掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 中的嵌脱过程变得极不均衡，从而导致上述巨大 IL 的出现。放电过程中当电位低于 4.125 V，EIS 的谱特征变化与放电过程中类似，随电极电位的降低，MFA 逐渐演变为一圆弧。

图 5-31 为室温下掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。可以看到，室温下掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。与 5℃ 时掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化相似。不同之处在于，室温下掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次放电过程中只在 4~4.2 V 之间出现极其微弱的感抗，在 EIS 中则表现为一些乱点，观察不到 5℃ 时掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中当电位高于 4.025 V 时的巨大 IL 的特征。我们认为这是由于温度升高，使镍 3d 电子参与了电子载流子的传输，降低了锂离子在掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 中的嵌脱过程的不均衡性。

图 5-32 给出 55℃ 下，掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。其特征与室温下掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化类似。不同之处在于，55℃ 下掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中，EIS 中 IL 不出现，如前文所述，这应归因于高温下能够在掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 表面快速形成稳定、完整的 SEI 膜的缘故。与该温度下尖晶石 LiMn_2O_4 正极首次充放电过程相比，在 55℃ 下掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次放电过程中，不存在 HFA 与 MFA 相互重叠，融合成一个半圆的现象，在放电过程中当电位低于 3.9 V 时，EIS 始终由相互分离的 HFA、MFA 和低频区域斜线三部分组成，进一步证实镍的掺杂稳定了锂离子在尖晶石结构中的嵌脱过程。

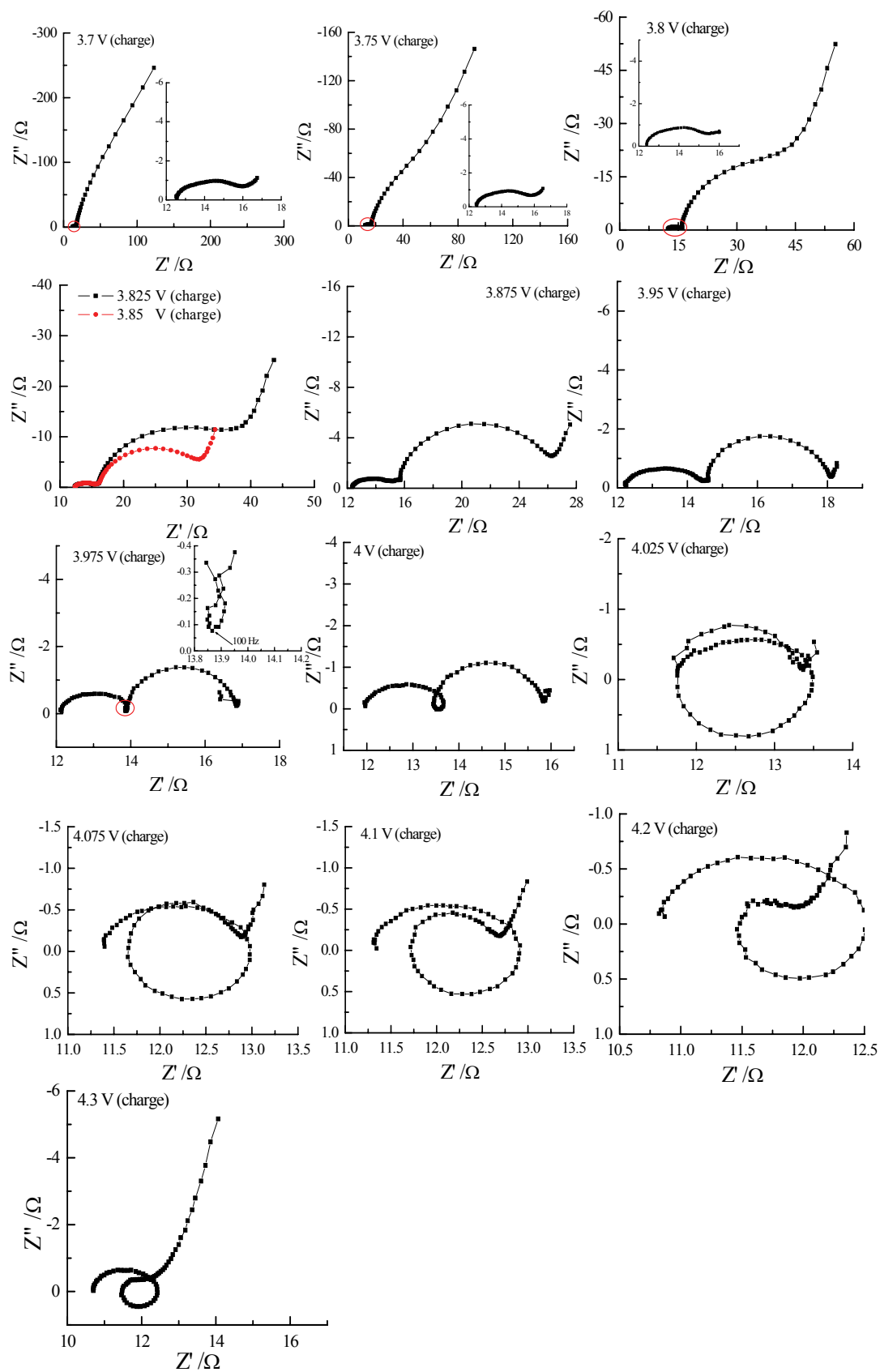


图 5-29 5°C 时, 掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。

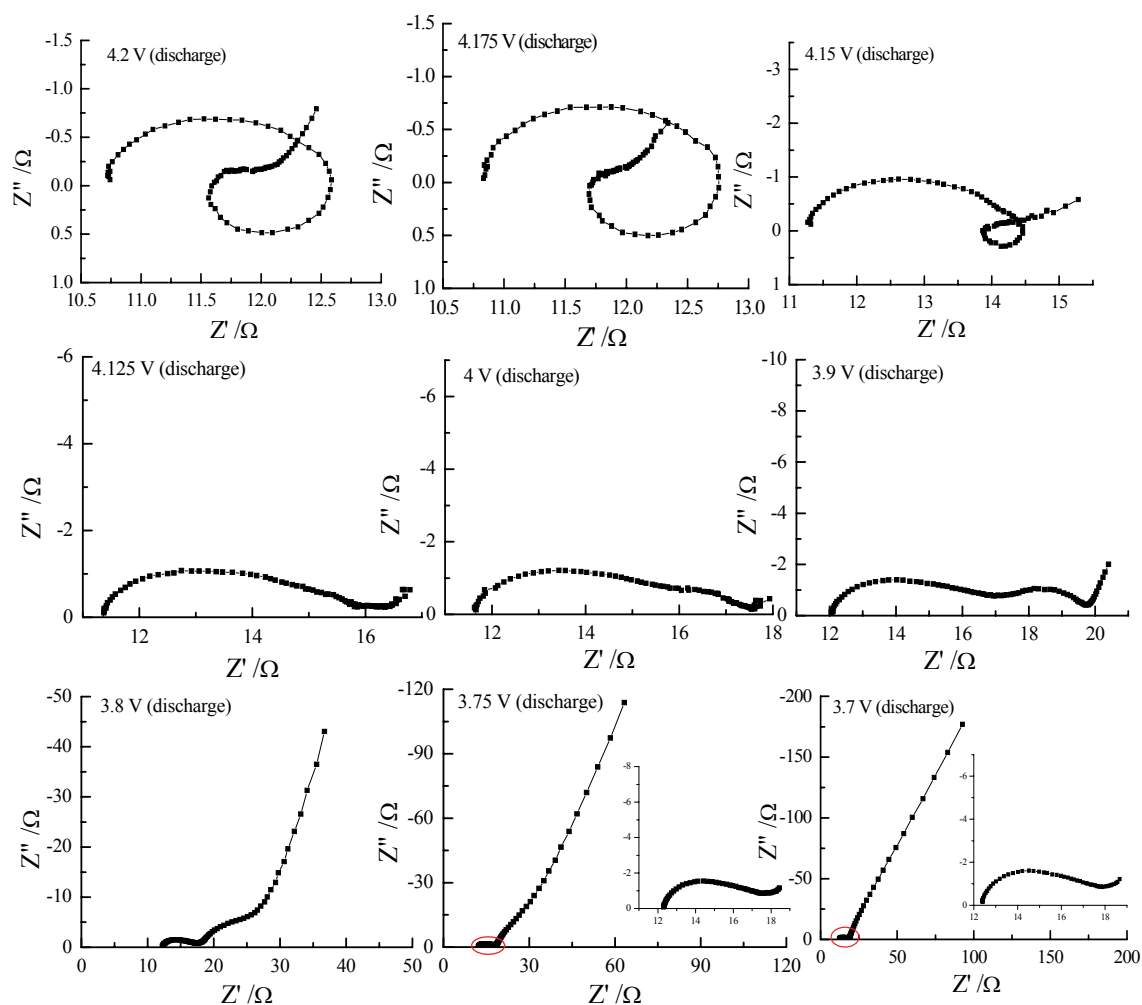


图 5-30 5°C时, 掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。

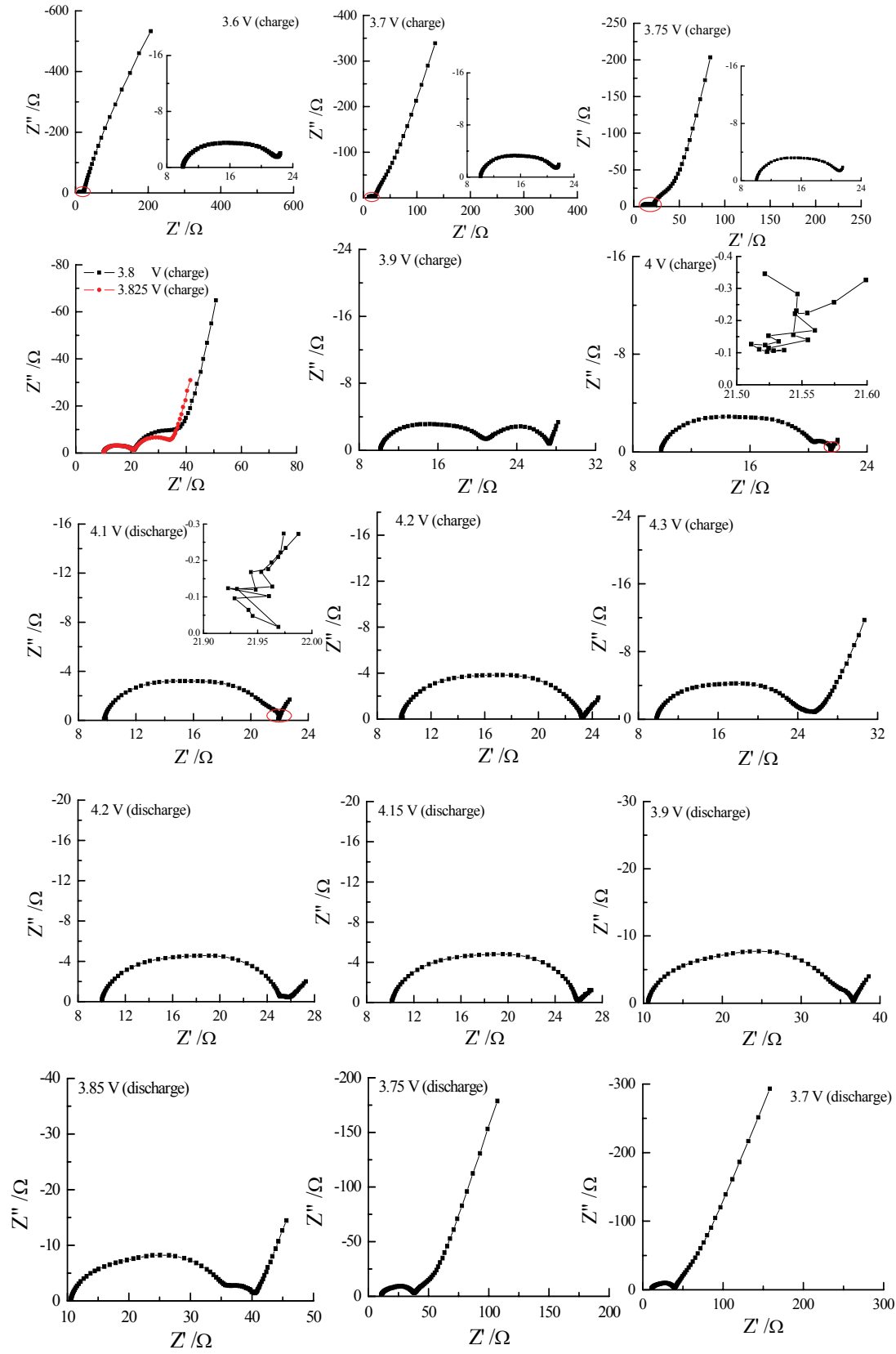


图 5-31 室温时, 掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。

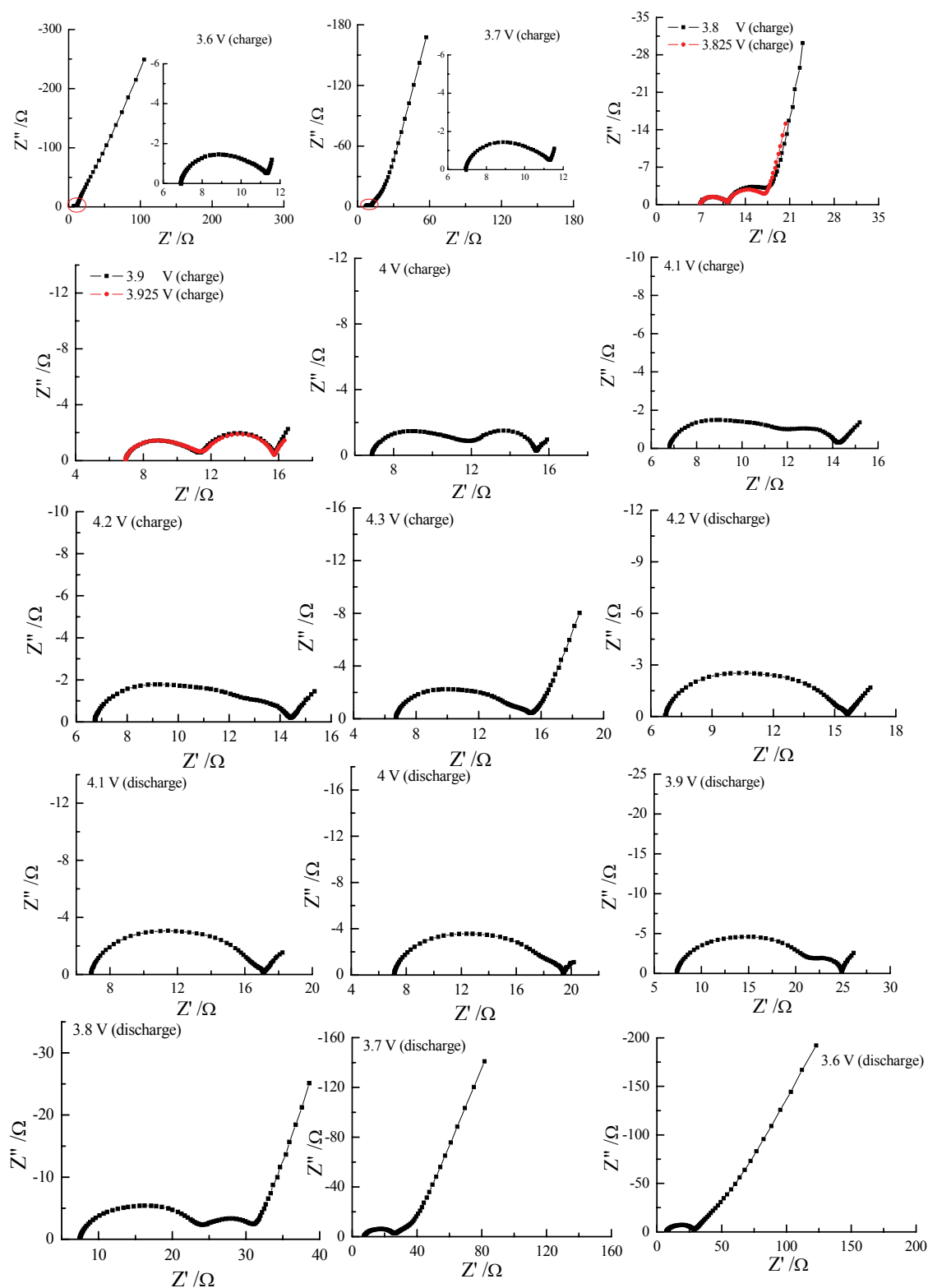


图 5-32 55℃时，掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。

5.3.2 掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程 EIS 的等效电路分析

图 5-33 为掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中 R_{SEI} 随温度和电极极化电位的变化。5℃时在充电过程中, R_{SEI} 随电极电位的升高变化不大, 但在放电过程中, R_{SEI} 随电极电位的升高缓慢增大; 室温下 R_{SEI} 随电极电位的变化规律与 5℃时类似; 55℃时, 在充放电过程中, R_{SEI} 随电极电位的变化较为复杂。但总的来说, 与在尖晶石 LiMn_2O_4 正极在不同温度下首次充放电过程中 R_{SEI} 随电极电位的变化规律类似, 不同温度下 SEI 膜阻抗均较小且随电极电位变化不大, 在整个充放电过程中其值都小于 10 Ω 。上述结果表明, 镍的掺杂对 SEI 膜阻抗的影响较小, 这可能是由于 SEI 膜主要由正极活性材料与电解液相互反应的产物组成, 而镍掺杂的量很小, 因而对 SEI 膜的影响也较小。

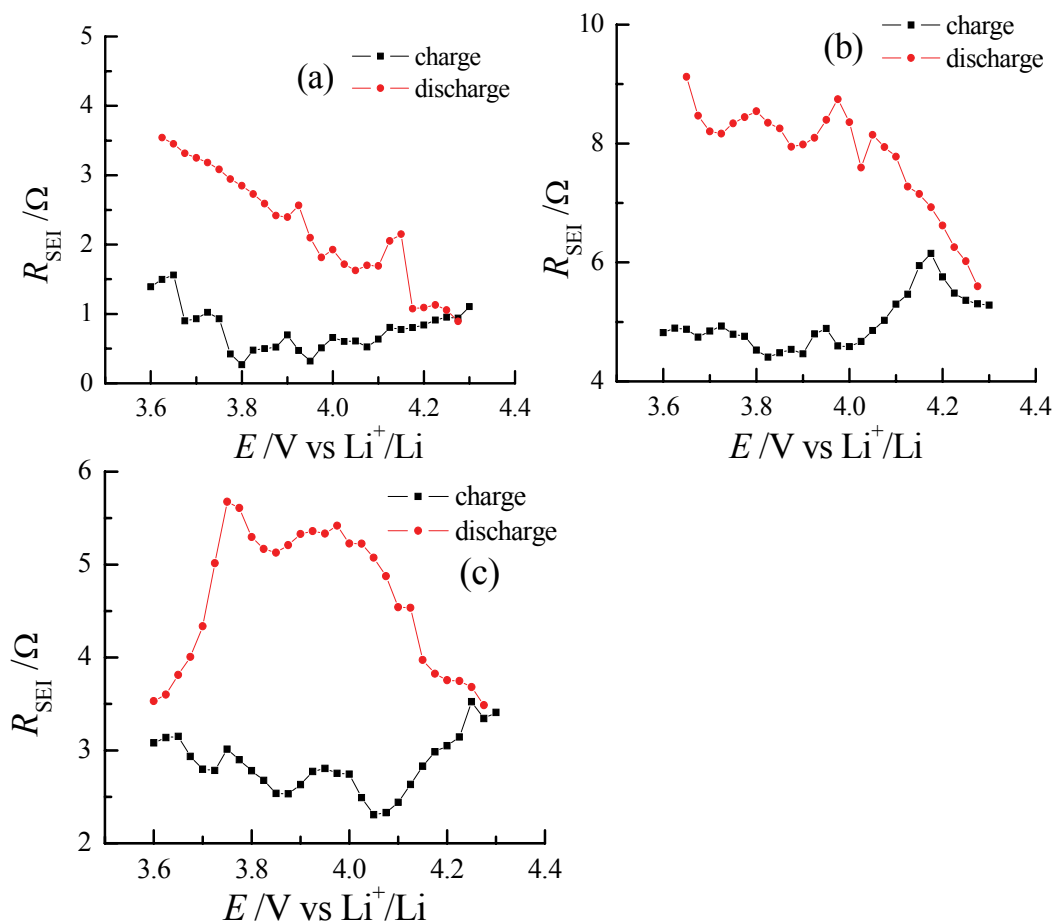


图 5-33 掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_{SEI} 随同温度和电极极化电位的变化。(a) 5℃, (b) 室温, (c) 55℃

图 5-34 为掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_e 随温度和电极电位的变化。一个非常奇特的现象是 5℃时, R_e 随电极电位几乎可逆的增大和减

小, 显示镍的掺杂能够有效的增强低温下尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距在充放电过程中的收缩和膨胀的稳定性。室温下当电位低于 3.925 V 时 R_e 随电极电位的升高呈现缓慢降低的趋势, 显然是由于锂离子的脱出导致尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距减小引起; 3.925~4.175 V 之间 R_e 随电极电位几乎不变, 当电位高于 4.175 V 时 R_e 缓慢升高, 与室温下尖晶石 LiMn_2O_4 正极在充电过程中, R_e 随电极电位的升高总体上呈不断减小的趋势相比, 上述现象显然是由于镍的掺杂减小电子载流子的量, 导致锂离子在脱出过程中尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距收缩对电子电导率的影响不再处于主导地位。4.175 V 以上 R_e 随电极电位的升高缓慢升高, 显然是由于锂离子在脱出过程中尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距收缩引起的电子电导率的升高无法抵消因电子载流子的减少而引起的电子电导率的降低。室温下掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在放电过程中, R_e 随电极电位的升高不断增大, 且在整个充放电过程中 R_e 随电极电位的变化没有可逆性, 表明镍的掺杂不能够有效稳定尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距在充放电过程中的收缩和膨胀。55℃时掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充电过程中, R_e 随电极电位的升高总体上缓慢增大, 显示此时电子载流子的减少对电子电导率的影响要比尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距收缩对电子电导率的影响大; 放电过程中 R_e 随电极电位的变化与室温下类似, 与 55℃时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中 R_e 的值增大了约 2 个数量级相比, R_e 的值改变较小, 即使在放电过程中 3.6 V 时, R_e 的值也小于 20 Ω , 而 55℃时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中 3.7 V 时, R_e 的值已接近 250 Ω 。上述结果表明镍的掺杂能够有效抑制尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在放电过程中尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距在充放电过程中的过度膨胀, 这显然可归因于 Ni-O 键具有较高的键能 (在 NiO_2 中 Ni-O 键的键能是 1029 KJ/mol) [52]。

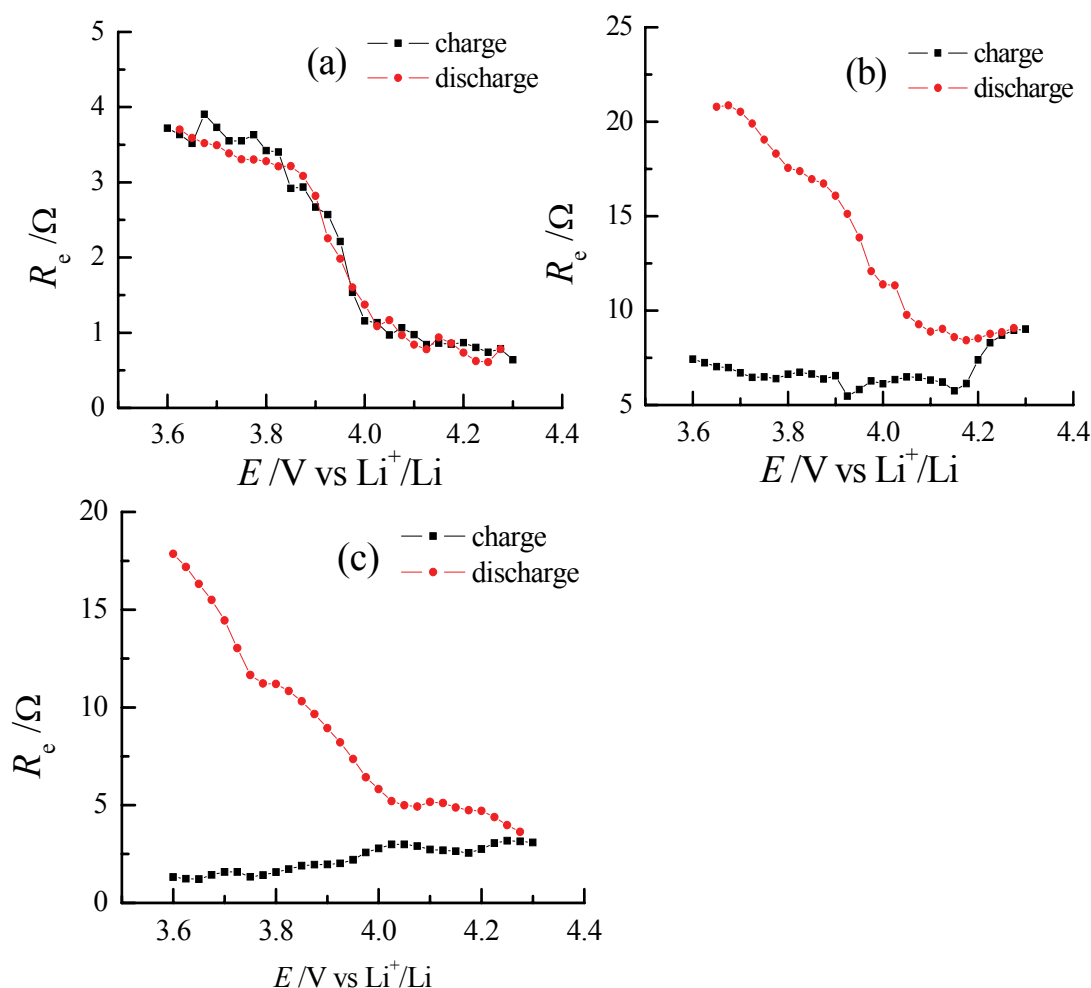


图 5-34 掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_e 随温度和电极电位的变化。(a) 5°C, (b) 室温, (c) 55°C

图 5-35 给出掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_{ct} 随温度和电极电位的变化。5°C、室温和 55°C 时, R_{ct} 随电极电位的变化均与(5-3)式基本符合。与 55°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中, R_{ct} 随电极电位的降低而不断增大相比, 可以发现, 与镍的掺杂能够抑制 55°C 时掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在放电过程中 R_e 的快速增长相一致, 镍的掺杂也能抑制 55°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中 R_{ct} 随电极电位降低的快速增长。其也应归因于镍的掺杂能够有效抑制尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在放电过程中尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距在充放电过程中的过度膨胀。

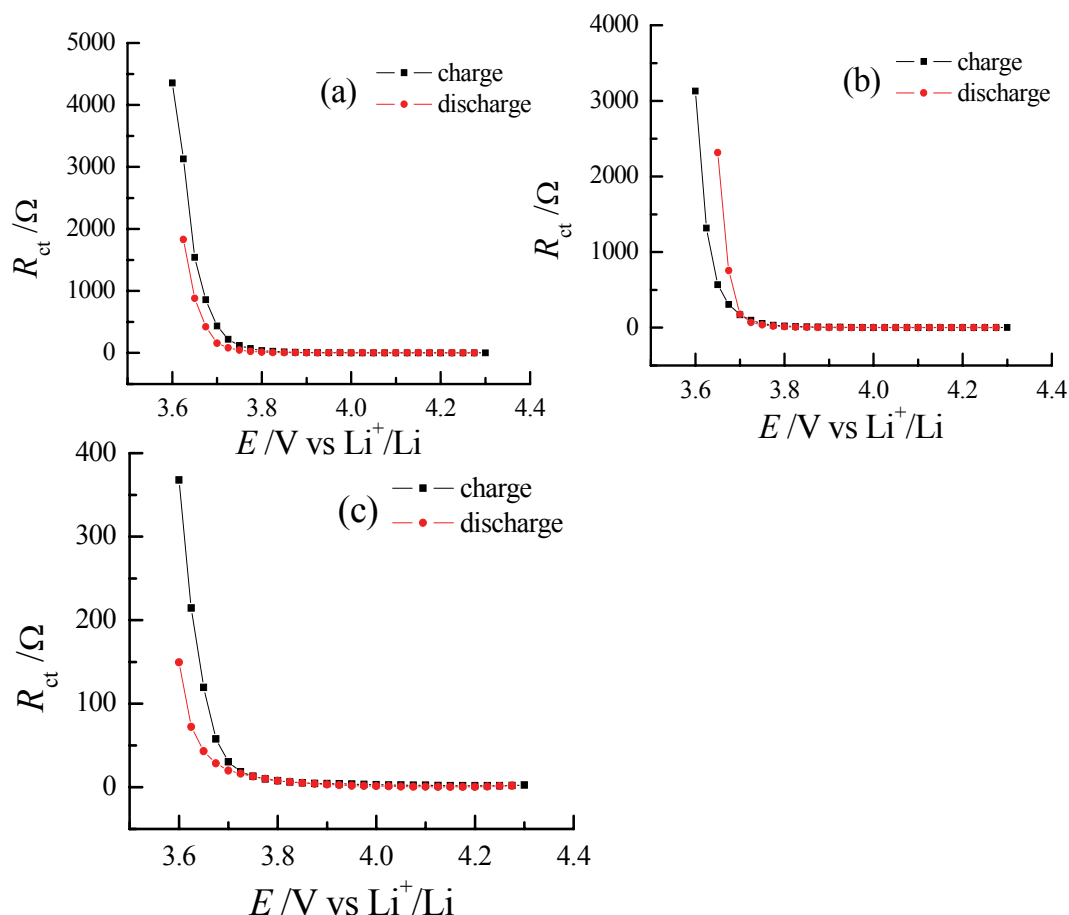


图 5-35 掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_{ct} 随温度电极极化电位的变化。(a) 5°C , (b) 室温, (c) 55°C

5.4 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极/电解液界面特性的 EIS 研究

5.4.1 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程的 EIS 谱基本特征

图 5-36 为 5°C 时, 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。首次充电过程中 3.6 V 时, EIS 由高频区域一个压扁拉长的半圆和低频区域的一段圆弧组成, 3.7 V 时则在低频区域出现了反映锂离子固态扩散的斜线, 此时 EIS 由高频区域一个压扁拉长的小半圆、中频区域的一段圆弧和低频区域的斜线三部分组成。随着电极电位的升高, 中频区域圆弧的曲率半径逐渐减小, 3.85 V 时变为一个较为完整的半圆。如前所述, 高频区域压扁拉长的小半圆由与锂离子通过 SEI 膜迁移的半圆和与材料电子电导率有关的半圆相互重叠形成的, 中频区域半圆与电荷传递过程有关, 低频区域则反映了锂离子的固态扩散过程。3.9 V 时, 高频和中频区域的两个半圆发生了相互重叠、融合, 至 4.2 V 时两者又相互分离。放电过程中, EIS 谱特征随电极电位的变化与

充电过程中类似。与掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在 5°C 时的首次充放电过程中 EIS 中存在巨大的感抗相比, 5°C 时掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充电过程中, EIS 中没有出现与感抗相关的半圆, 我们认为这是由于与镍掺杂会降低尖晶石材料的电子电导率不同, 少量铁的掺杂能够提高尖晶石材料的电子电导率 [53,54]。

图 5-37 为室温时掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。与尖晶石 LiMn_2O_4 和掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在室温下首次充电过程中的 EIS 谱特征不同, 4.25 V 以下, EIS 始终由高频区域的一个半圆和低频区域的一条直线组成, 在电极电位的升高过程中, 没有观察到中频区域的一段圆弧逐渐演变为一个半圆的过程。我们推测这可能是由于铁的掺杂引起充电过程中当电位低于 4.25 V 时, 电荷传递电阻很小, 中频区域半圆与高频区域半圆发生了相互重叠。 4.25 V 时, 在 EIS 中出现了 MFA, 至 4.3 V 时, 高频区域压扁拉长的半圆与 MFA 实现了完全的分离。放电过程中, 4.15 V 以上, 高频区域压扁拉长的半圆与 MFA 出现了一个从相互分离到相互重叠再到相互分离的过程, 表明 EIS 谱的特征与组成它的各个半圆之间的相对大小直接相关。随着电极电位降低, $4.1\sim 4.025\text{ V}$ 之间, EIS 的中低频区域 (1 Hz 附近) 出现了 IL; $4.025\sim 3.95\text{ V}$ 之间 IL 消失, 3.95 V 以下, EIS 的中高频区域 (100 Hz 附近) 出现 IL, 上述现象与前文我们的推测一致, 即 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中在两个不同的电位区域同时出现 IL, 是由于存在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 两种不同的局域浓差电池引起, 显然, $4.1\sim 4.025\text{ V}$ 之间的 IL 是由 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池引起的, 而 3.95 V 以下的 IL 是由 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 局域浓差电池引起的。

图 5-38 为 55°C 时掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。与 55°C 下掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化相似, 几乎在所有的测试电位下, EIS 都给出完全相互分离的高频区域半圆、中频区域半圆和低频区域的直线三部分组成, 显示与镍的掺杂一样, 铁的掺杂也能够稳定锂离子在尖晶石结构中的嵌脱过程。

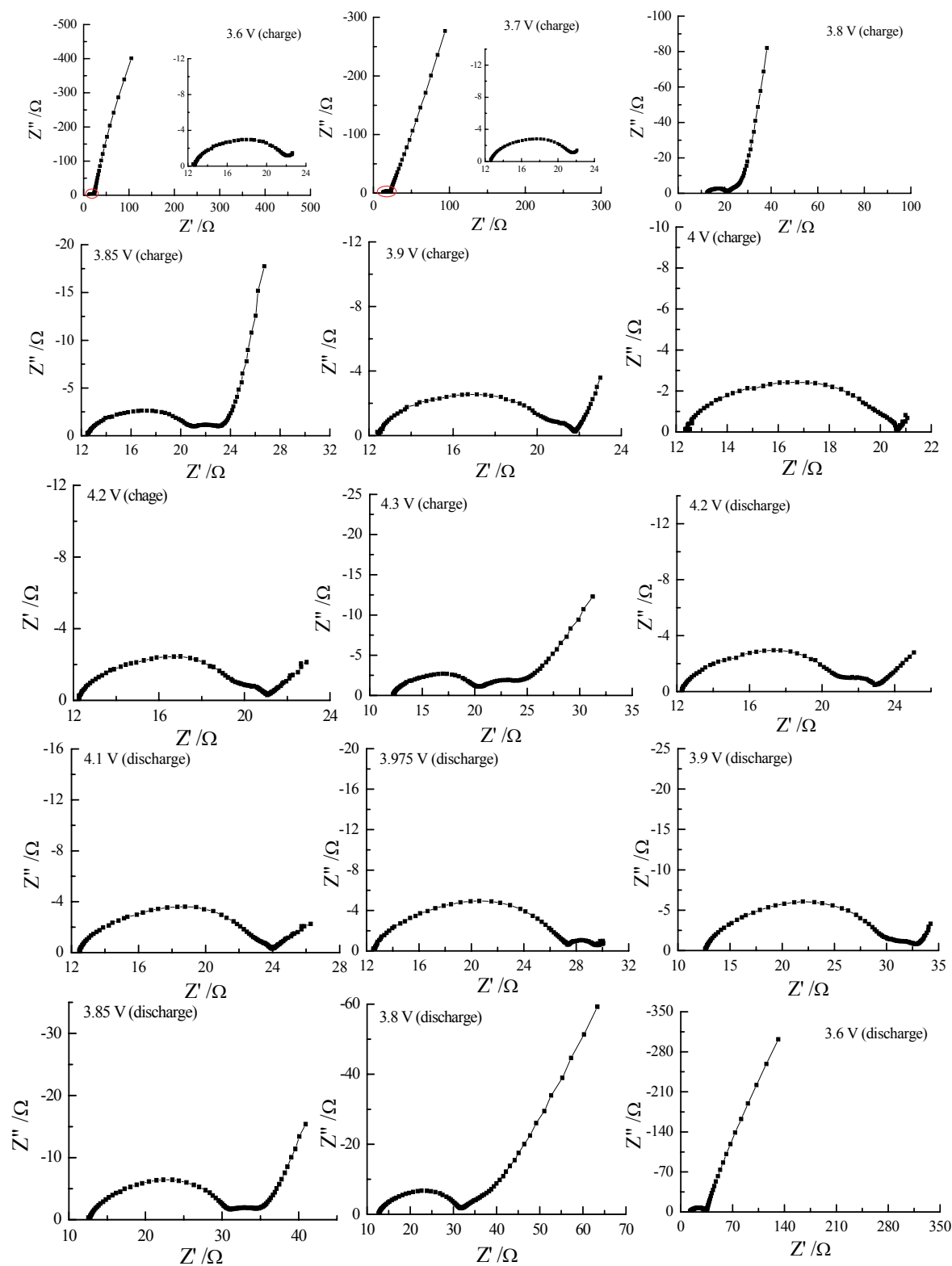


图 5-36 5°C 时，掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。

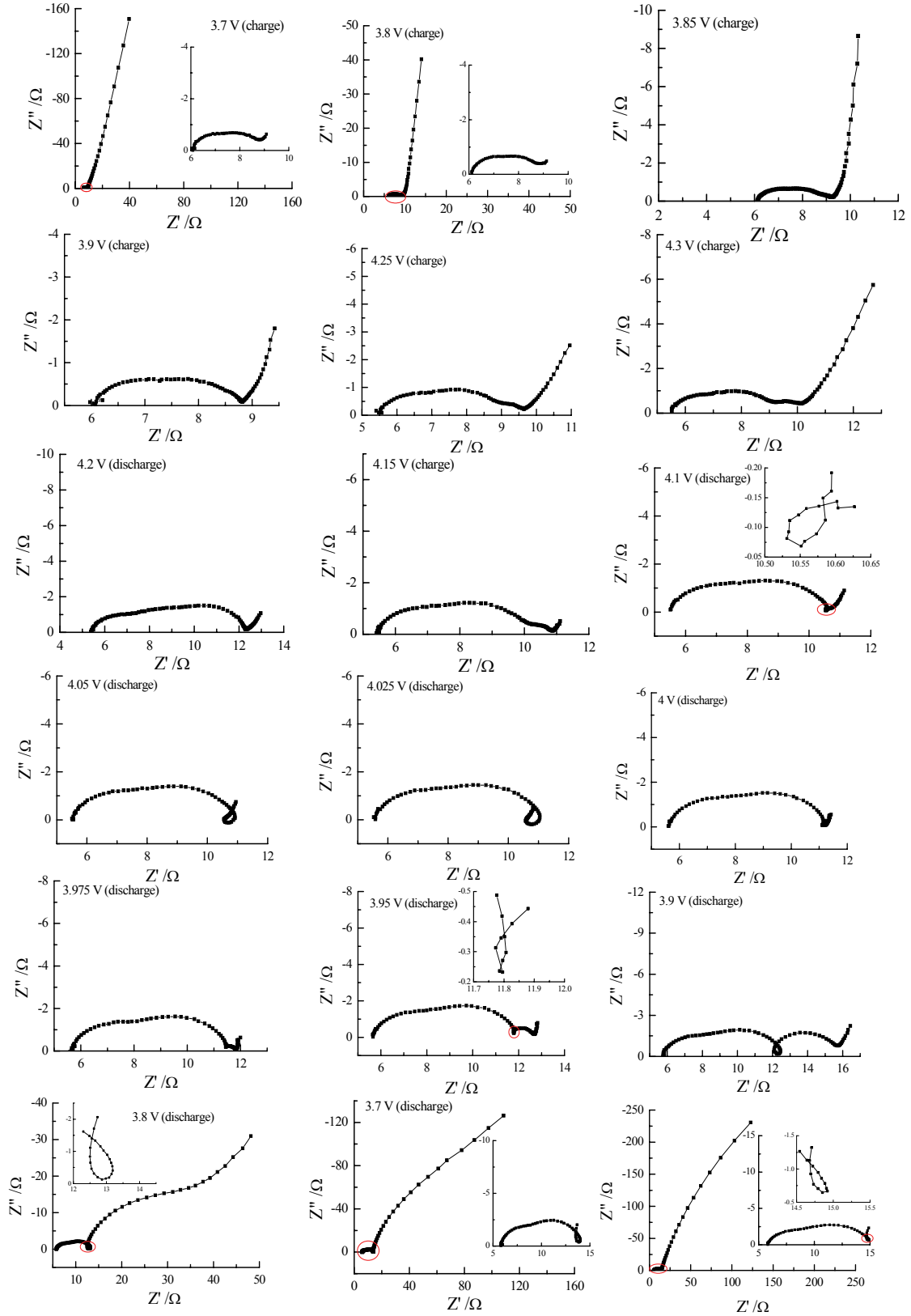


图 5-37 室温时, 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。

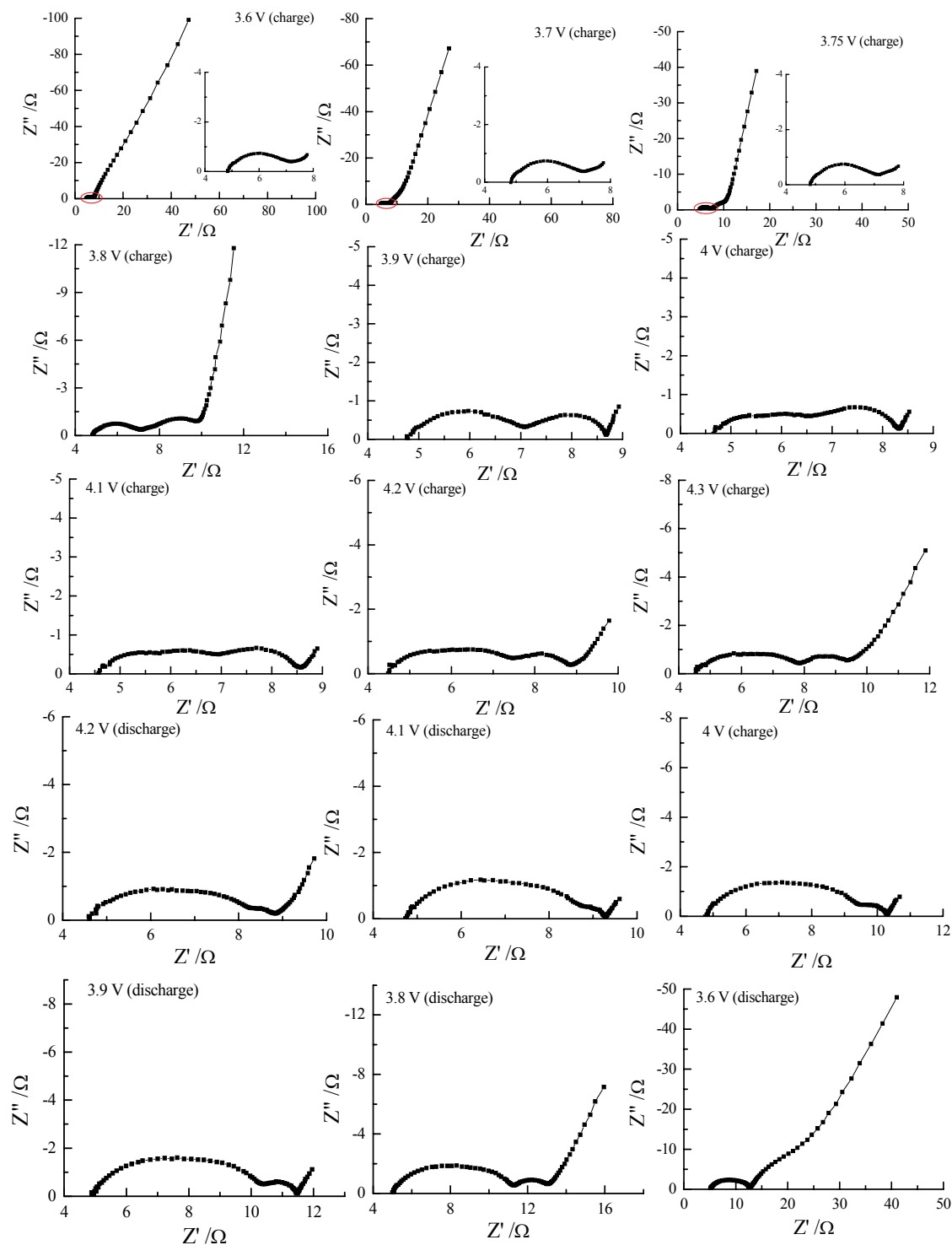


图 5-38 55℃时，掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。

5.4.2 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程的 EIS 谱等效电路分析

图 5-39 为掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, 不同温度下 R_{SEI} 随电极电位的变化。可以看到, R_{SEI} 随电极极化的变化非常复杂, 5°C 时 R_{SEI} 表现为波浪式的变化; 室温时 R_{SEI} 几乎随电极电位的升高或降低而线性增大; 高温下, 充电过程中 R_{SEI} 几乎随电极电位的升高表现为先增大, 再减小, 而后再增大, 放电过程中 R_{SEI} 总体上表现为随电极电位的升高而增大。但总的来说, 与尖晶石 LiMn_2O_4 正极和掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在不同温度下首次充放电过程中 R_{SEI} 随电极电位的变化规律类似, 不同温度下 SEI 膜阻抗均较小且随电极电位变化不大, 在整个充放电过程中其值都小于 $10\ \Omega$ 。这表明与镍的掺杂一样, 铁的掺杂对 SEI 膜阻抗的影响也较小,

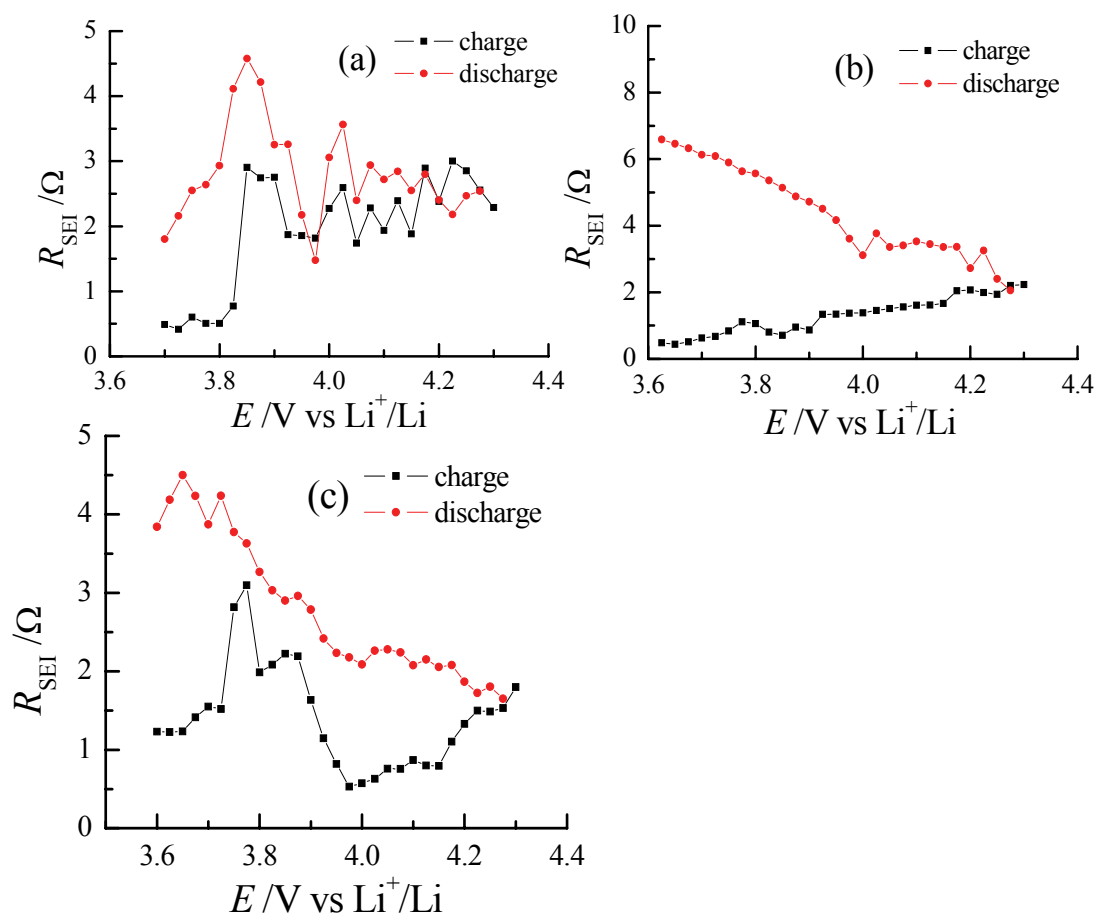


图 5-39 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_{SEI} 随温度和电极电位的变化。(a) 5°C , (b) 室温, (c) 55°C

图 5-40 为掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_e 随温度和电极电位的变化。5℃ 时与尖晶石 LiMn_2O_4 正极在 5℃ 下充放电过程中 R_e 随电极电位的变化相一致, 在充电过程中 R_e 总体上表现为随电极电位的升高而减小, 在放电过程中 R_e 总体上表现为随电极电位的降低而增大, 表明铁的掺杂对低温下尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距伴随锂离子的嵌脱而可逆的收缩和膨胀过程影响不大。掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在室温下充电过程中, 当电位低于 3.9 V 时, R_e 随电极电位的升高而快速减小, 3.9 V 以上 R_e 随电极电位的升高几乎不变; 放电过程中 R_e 随电极电位的降低而缓慢增大, 在经历首次充放电循环后, R_e 的值大大减小 (减小约 70%), 与镍掺杂尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在经历首次充放电循环后 R_e 增大了约 2~3 倍相比, 铁的掺杂应比镍的掺杂更能够改善电极的充放电循环性能, 这与前文充放电实验的研究结果相一致。55℃ 时掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程中 R_e 随电极电位的变化规律与在 5℃ 时掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程中 R_e 随电极电位的变化规律相似, 在充电过程中 R_e 总体上表现为随电极电位升高而减小, 在放电过程中 R_e 总体上表现为随电极电位降低而增大; 与掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在 55℃ 时首次充电过程中 R_e 随电极电位的升高而缓慢升高相比, 可以发现与镍掺杂不同, 铁掺杂不会降低尖晶石结构内电子载流子的量, 表明铁参与了尖晶石结构内电子载流子的传输过程。此外, 与掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在 55℃ 时经历充放电循环后, 3.6 V 的 R_e 值增大了近 10 倍相比, 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极相同温度下经历充放电循环后, 3.6 V 的 R_e 值增大了不到 2 倍, 而且在整个充放电过程中, 任一测试电位下其值小于 4 Ω , 这些结果说明与镍掺杂相比, 铁的掺杂更能够改善高温下尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距在充放电过程中的收缩和膨胀的可逆性。

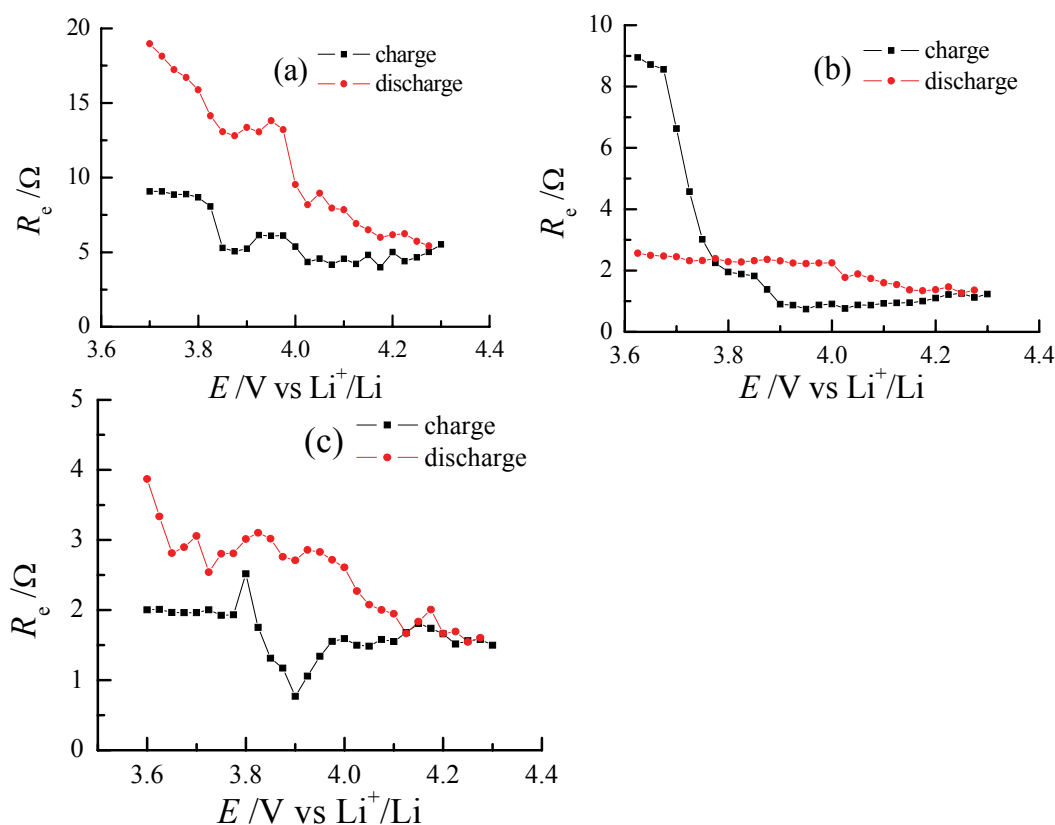


图 5-40 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_e 随温度和电极电位的变化。(a) 5°C , (b) 室温, (c) 55°C

图 5-41 给出掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_{ct} 随温度和电极电位的变化。 5°C 、室温和 55°C 时, R_{ct} 随电极电位的变化均与(5-3)式基本符合。与 55°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中, R_{ct} 随电极电位的降低而不断增大相比, 与镍的掺杂能抑制 55°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中 R_{ct} 随电极电位降低的快速增长一样, 铁的掺杂也能够抑制相同温度下尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中 R_{ct} 随电极电位降低的快速增长。这显然也应归因于铁的掺杂能够有效抑制尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在放电过程中, 尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距在充放电过程中的过度膨胀。

图 5-42 为室温下掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在放电过程中, R_L 和 L 随电极电位的变化。随电极电位的降低 R_L 和 L 基本上都表现为先增大后减小, 进一步证明 $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中在两个不同的电位区域同时出现 IL, 是由于存在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 两种不同的局域浓差电池引起。

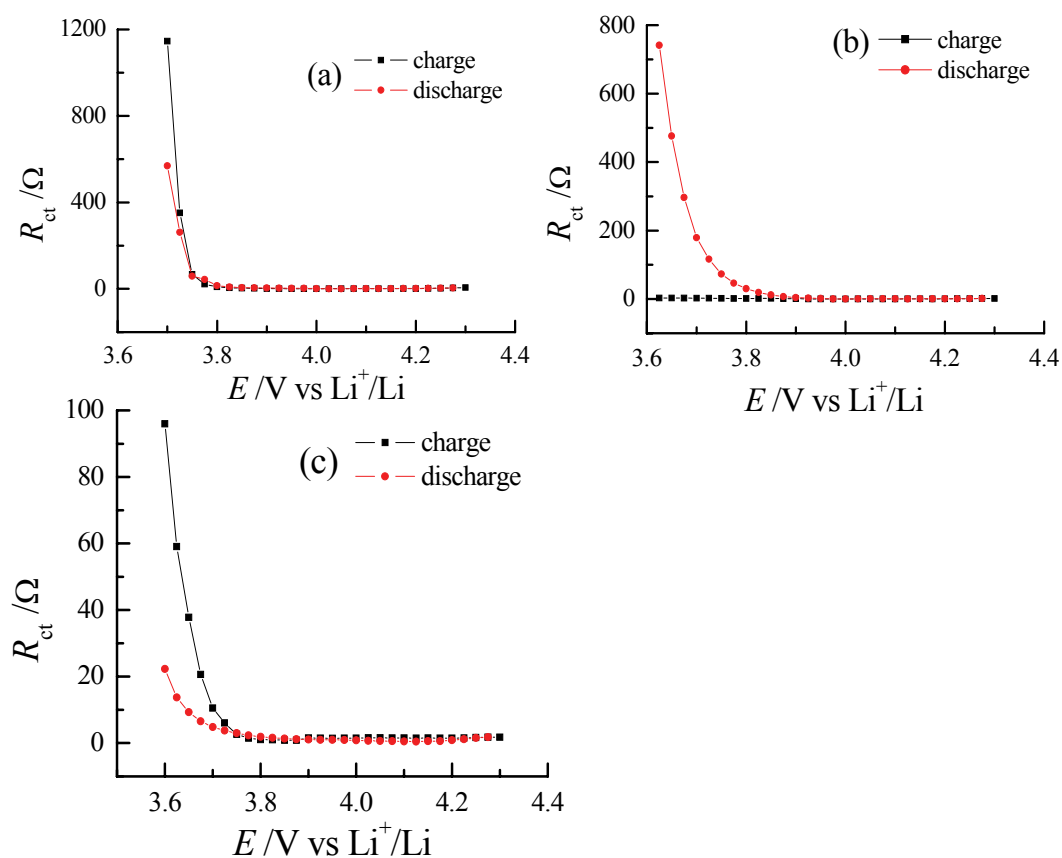


图 5-41 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_{ct} 随温度和电极电位的变化。(a) 5°C, (b) 室温, (c) 55°C

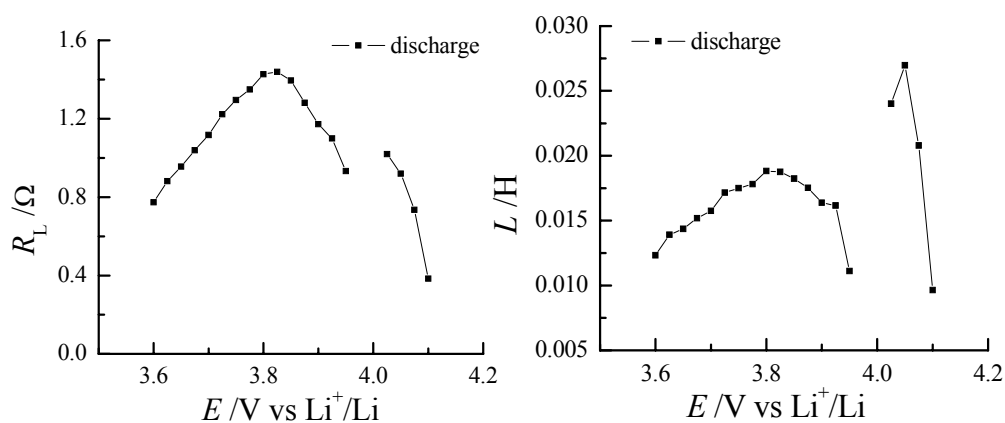


图 5-42 室温下, 掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在放电过程中 R_L 和 L 随电极电位的变化。

5.5 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极/电解液界面特性的 EIS 研究

5.5.1 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程的 EIS 谱基本特征

图 5-43 为 5°C 时掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。首次充电过程中, 3.6 V 时, EIS 由高频区域的压扁拉长的半圆和低频区域的一段圆弧组成。随着电极电位的升高, 低频区域圆弧的曲率半径不断减小, 至 3.75 V 时, 低频区域的圆弧移向中频区域变成一个相对完整的半圆, 而在低频区域则出现与扩散有关的斜线。此时 EIS 由高频区域的压扁拉长的小半圆、中频区域一个半圆以及低频区域的一条斜线三部分组成。如前文述及, 高频区域压扁拉长的小半圆由与锂离子通过 SEI 膜迁移的半圆和与材料电子电导率有关的半圆相互重叠形成的, 中频区域半圆与电荷传递过程有关, 低频区域则反映了锂离子的固态扩散过程。随着电极电位的进一步升高, $3.9\sim 4.3\text{ V}$ 之间, 高频区域的压扁拉长的半圆和中频区域半圆经历了一个相互重叠又相互分离的过程。此外, 可以观察到 4.3 V , 中频区域与电荷传递过程有关的半圆非常小。放电过程中 EIS 谱特征随电极电位的变化与充电过程中类似。

图 5-44 为室温下, 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。从图中观察到与掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在 5°C 下首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化相似。不同之处在于, 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在室温下首次充电过程中, EIS 都由相互分离的高频区域的压扁拉长的半圆、中频区域一个半圆以及低频区域的一条斜线三部分组成。

图 5-45 为 55°C 时掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。与纯相尖晶石 LiMn_2O_4 正极在 55°C 下首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化相似, 充电过程中 4 V 以上以及整个放电过程中, 高频区域半圆和中频区域开始发生相互重叠融合, 而成为一个拉长的半圆。

与纯相尖晶石 LiMn_2O_4 正极、掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极和掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征相比, 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征与它们最大的不同在于, 在任一温度下首次充放电过程中, EIS 中都没有出现与感抗有关的半圆。根据前文 XPS 的研究结果可知, 在掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 中, 钛离子呈 $+4$ 价氧化态,

因此钛的掺杂必然导致尖晶石结构内 Mn^{3+} 量的相对增加，从而也就增加了尖晶石结构内电子载流子的量。我们认为正是由于电子载流子的量的增加，降低了锂离子脱出过程中的不均衡性，进而抑制了感抗的产生。

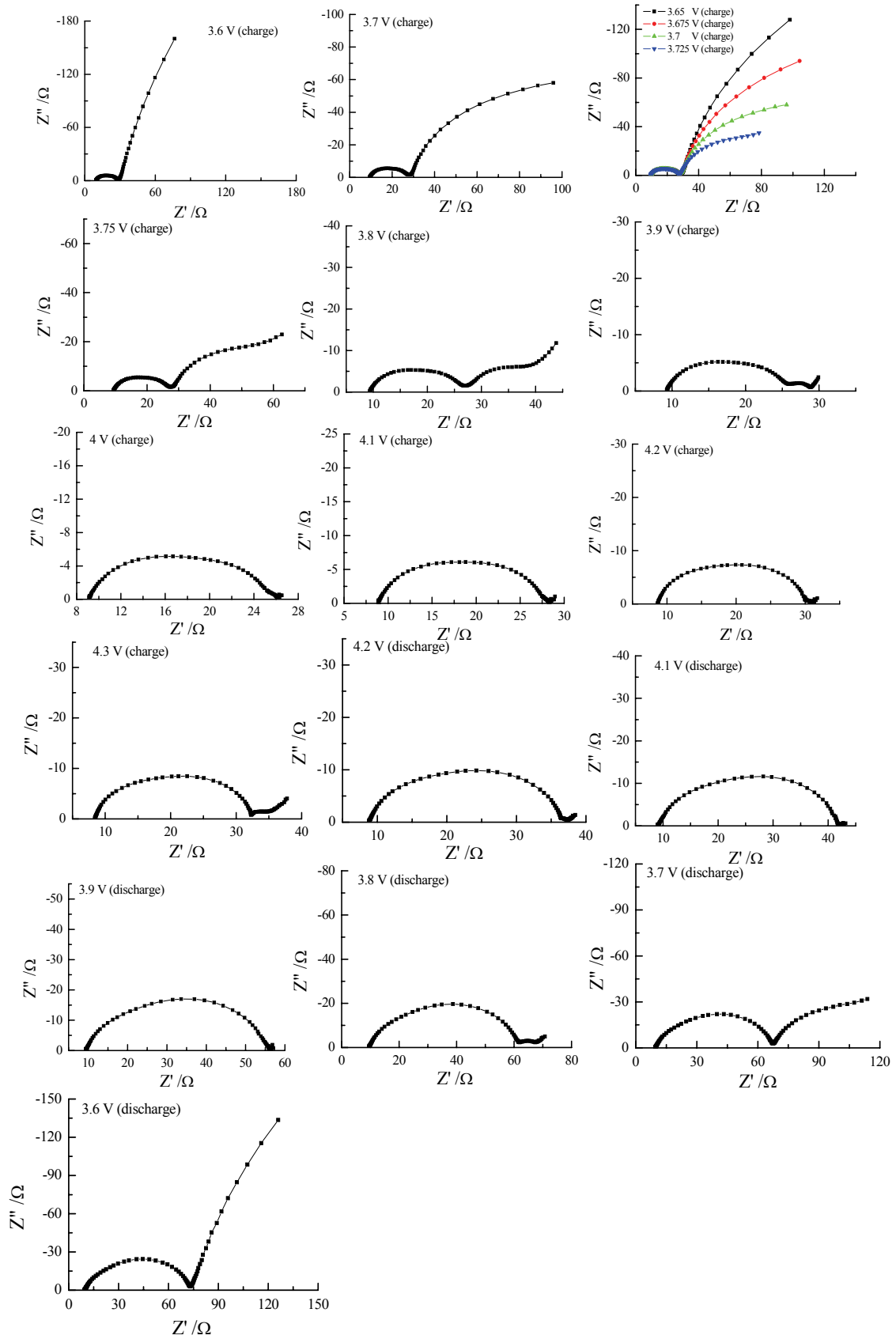


图 5-43 5°C 时掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。

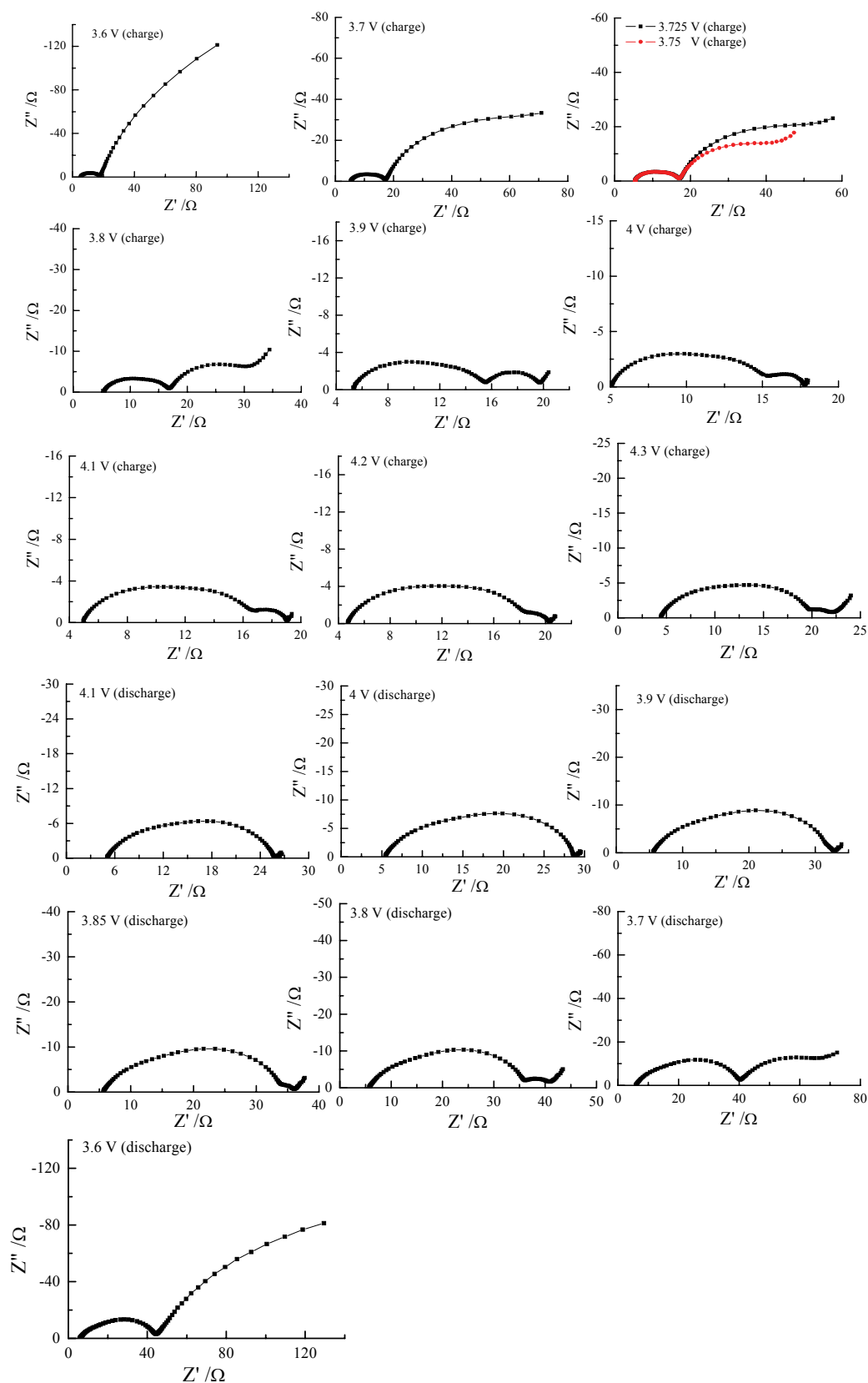


图 5-44 室温时掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。

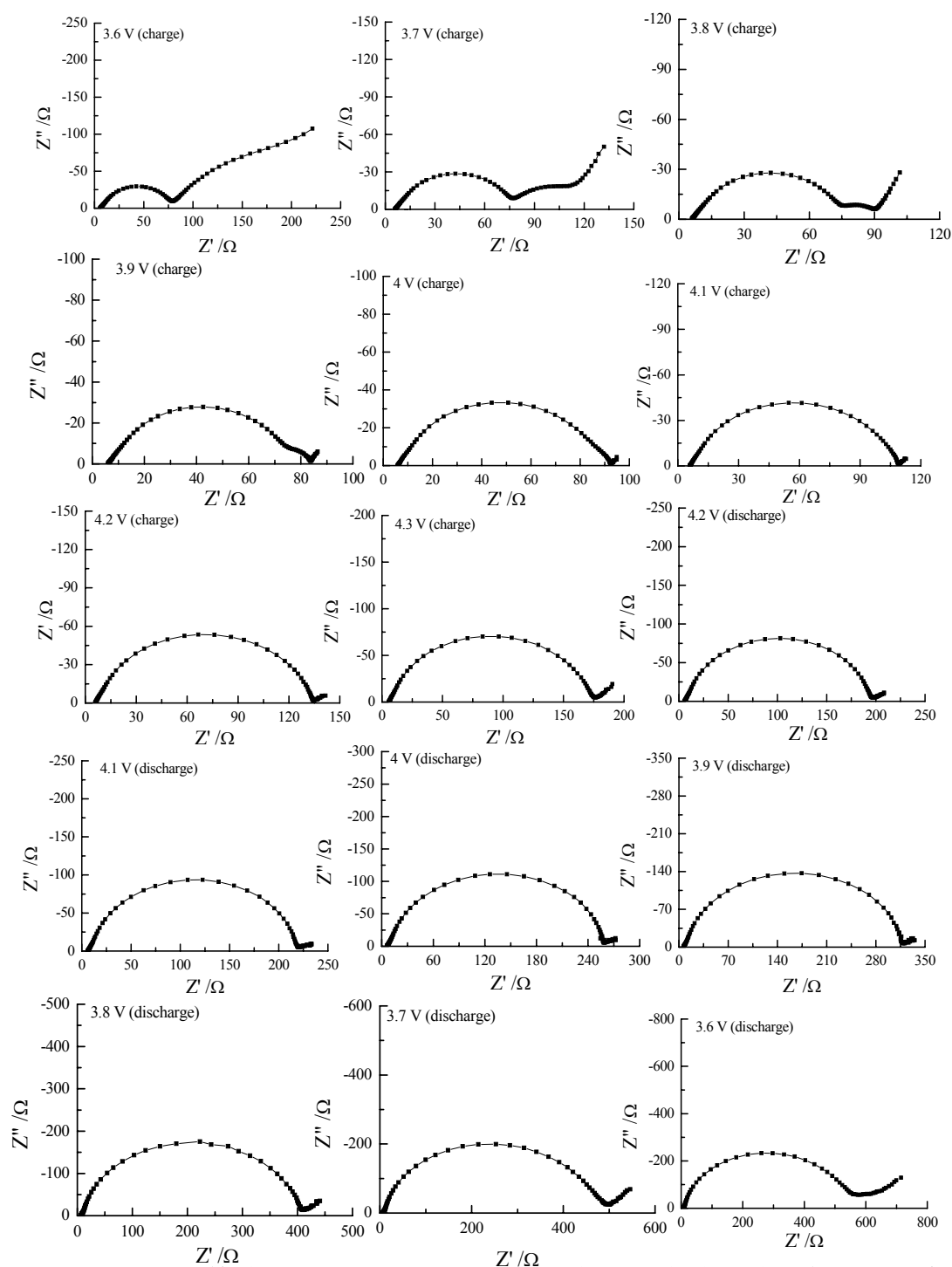


图 5-45 55°C 时掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 EIS 谱特征随电极电位的变化。

5.5.2 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极充放电过程中 EIS 的等效电路分析

图 5-46 为掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_{SEI} 随温度和电极电位的变化。在 5°C 和室温下, R_{SEI} 随电极电位的变化都总体上表现为充放电过程中随电极电位升高或降低而增大。与纯相尖晶石 LiMn_2O_4 正极、掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极和掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中的 R_{SEI} 相比, 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中具有较大的 R_{SEI} 值, 尤其是在低温放电过程中 4 V 以下, R_{SEI} 值接近 $30\ \Omega$ 。掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在首次充放电过程中, 在 55°C 时, R_{SEI} 随电极电位升高或降低总体上表现为先升高而后降低; 与纯相尖晶石 LiMn_2O_4 正极、掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极和掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中 R_{SEI} 的变化相似, 总的来说在首次充放电循环后, R_{SEI} 的值变化较小; 但与 5°C 和室温下一样, 55°C 时掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中具有更大的 R_{SEI} 值, 这表明钛的掺杂会导致电极界面 SEI 膜阻抗增大。

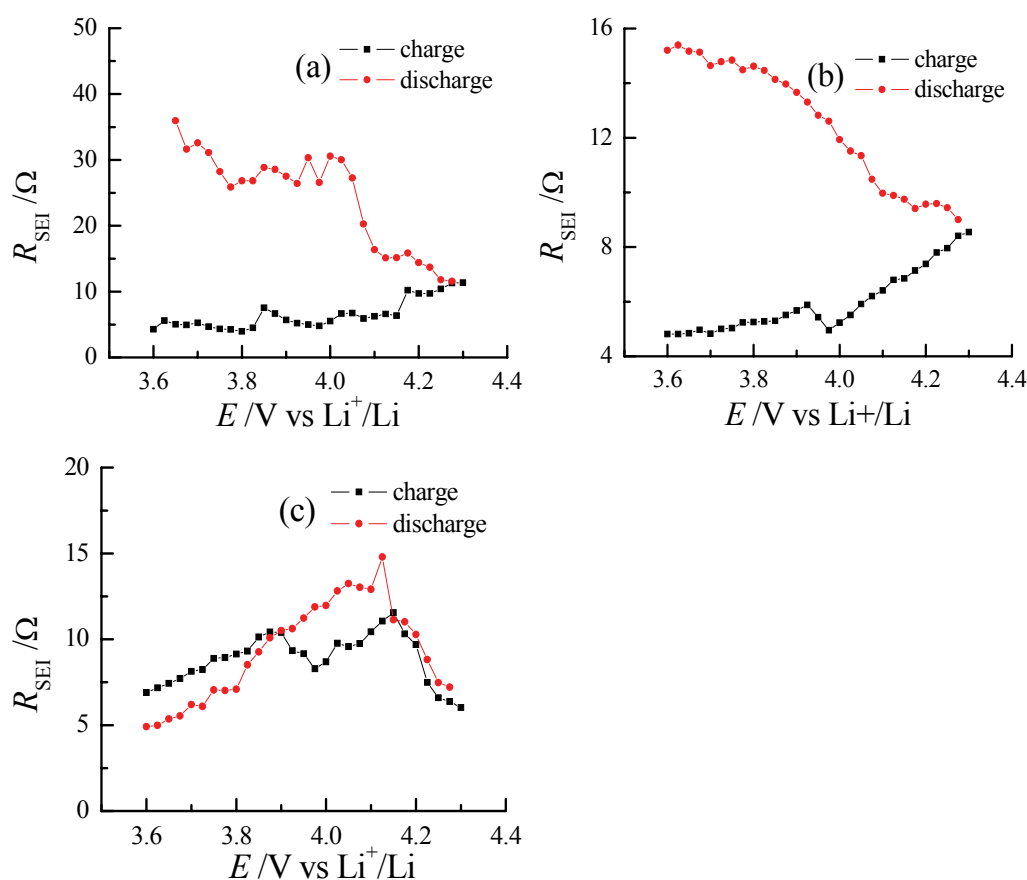


图 5-46 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_{SEI} 随温度和电极电位的变化。(a) 5°C , (b) 室温, (c) 55°C

图 5-47 为掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中, R_e 随温度和电极电位的变化。在 5°C 下首次充电过程中以及放电过程中 4 V 以上 R_e 随电极电位的升高几乎不变; 放电过程中 4 V 以下, R_e 随电极电位的降低总体上缓慢减小; 但总的来说, R_e 随电极电位的变化较小。在室温下首次充放电过程中 R_e 的变化与掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在室温下首次充放电过程中 R_e 随电极电位的变化相似, 充电过程中 R_e 随电极电位的升高总体上缓慢减小, 放电过程中, R_e 随电极电位的降低总体上较快地增大。 55°C 时首次充放电过程中, R_e 随电极电位的变化非常复杂, 显示 R_e 受电极影响很大; 与纯相尖晶石 LiMn_2O_4 正极在 55°C 时首次充放电过程中, R_e 单调地随电极电位升高或降低而增大相比较, 钛的掺杂在一定程度上能够抑制尖晶石 LiMn_2O_4 正极放电过程尖晶石结构内 Mn-Mn 键的过度膨胀, 然而与掺镍尖晶石 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极, 尤其掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极 55°C 时首次充放电过程中具有较小的 R_e 值相比, 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在相同条件下具有较大的 R_e 值, 在充放电过程中的大部分测试电位 R_e 的值都在 $50\ \Omega$ 左右。上述结果说明, 钛的掺杂会导致尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距的增大。

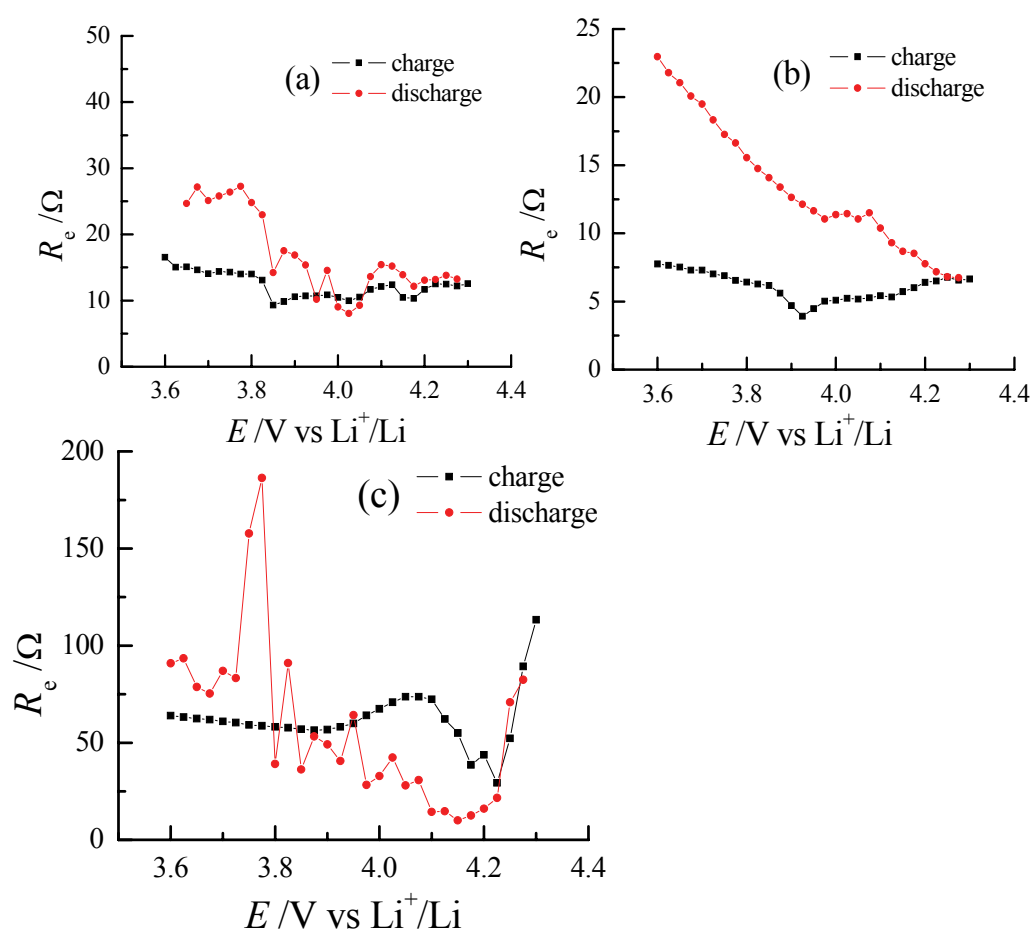


图 5-47 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极首次充放电过程中, R_e 随温度和电极电位的变化。(a) 5°C, (b) 室温, (c) 55°C

图 5-48 给出掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_{ct} 随温度和电极电位的变化。5°C 和室温下, R_{ct} 随电极电位的变化均与(5-3)式基本符合。然而 55°C 时 R_{ct} 随电极电位的变化与纯相尖晶石 LiMn_2O_4 正极在充放电过程中 R_{ct} 随电极电位的变化基本相同。即在充电过程中, R_{ct} 随电极电位的变化仍然基本符合(5-3)式, 但在放电过程 R_{ct} 随电极电位的变化与(5-3)式预示的结果完全不同, R_{ct} 随电极电位的降低总体上呈现不断增高的趋势。上述结果表明钛的掺杂不能够象镍和铁的掺杂一样抑制 55°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中 R_{ct} 随电极电位降低的快速增长, 这可能是由于钛的掺杂导致尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距的增大造成的。

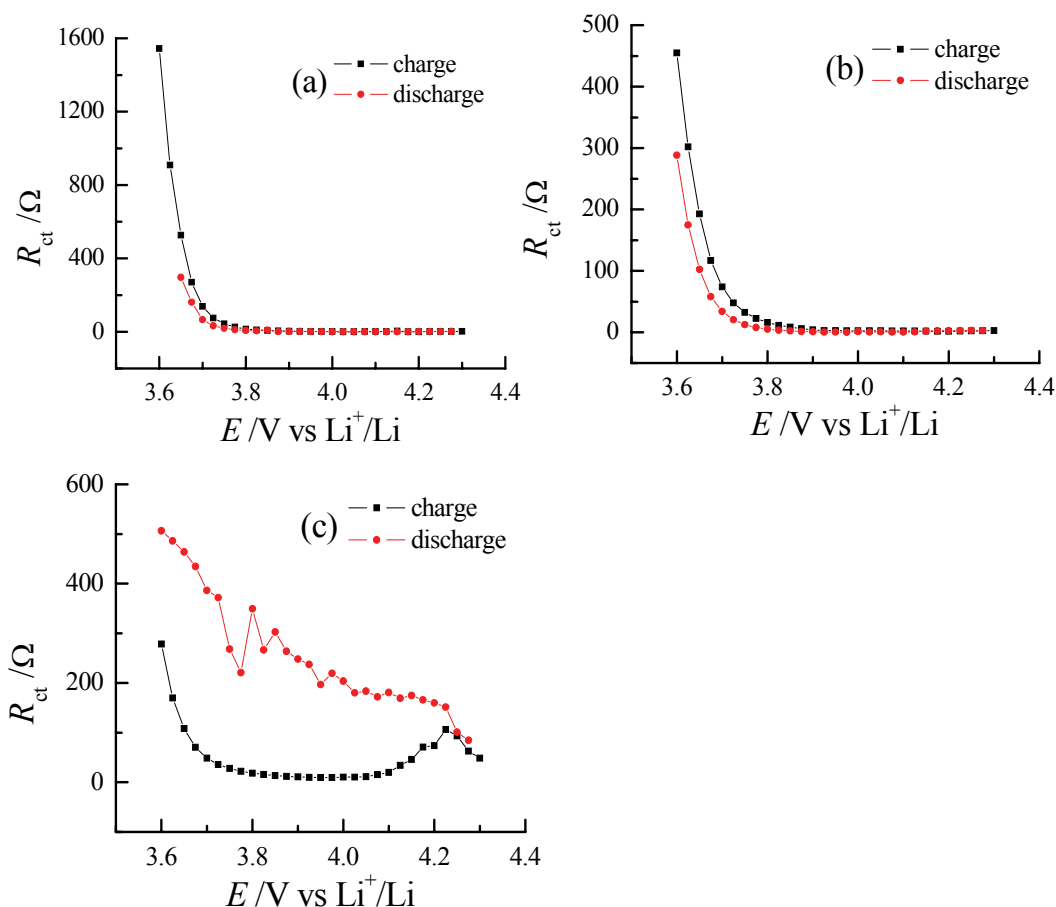


图 5-48 掺钛尖晶石 $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极在充放电过程中, R_{ct} 随温度和电极电位的变化。(a) 5°C , (b) 室温, (c) 55°C

5.6 关于嵌锂过程物理机制的讨论

如前文所述及, 锂离子电池的充放电是通过锂离子在正负极间的脱出和嵌入来实现的。充电时, 正极中的锂离子从基体中脱出, 嵌入负极; 放电时, 锂离子从负极中脱出, 嵌入正极。因此正常的充放电过程, 需要锂离子、电子的共同参与, 这就要求锂离子电池的电极必须是离子和电子的混合导体, 电极反应也只能够发生在电解液、导电剂、活性材料的接合处^[1]。然而事实上, 锂离子电池的正极活性材料多为过渡金属氧化物或者过渡金属磷酸盐, 它们的导电性都不尽如人意。它们往往都是半导体或者绝缘体, 导电性较差, 必须要加入导电剂来改善导电性; 因此在锂离子嵌入正极活性材料过程中, 电子的转移是通过导电剂和活性材料的颗粒接触处完成的。

根据吸附原子模型^[55], 锂离子在活性材料中的嵌入脱出主要包括以下过程:

首先锂离子从电解液中扩散迁移通过覆盖在活性材料表面的 SEI 膜,此过程可用一个 R_{SEI}/C_{SEI} 并联电路表示,其中 R_{SEI} 即为锂离子扩散迁移通过 SEI 膜的电阻;同时活性材料由外电路获得电子,电子进入活性材料的价带,并扩散到达嵌锂位附近,使电荷达到平衡。此过程可用一个 R_e/C_e 并联电路表示, R_e 即为活性材料的电子电阻,它反映了电子在活性材料颗粒中传输过程的难易。其次锂离子在活性材料中扩散迁移至嵌锂位,并成为活性材料晶格的一部分,这一过程称为电荷传递过程,可用一个 R_{ct}/C_{dl} 并联电路表示。 R_{ct} 即为电荷传递电阻或称之为电化学反应电阻。最后锂离子和电子共同扩散至活性材料内部。为了更好的理解上述过程,在图 5-49 给出了嵌锂过程物理机制的模型示意图。与文献中已有的嵌锂过程物理机制的模型相比^[56],这一模型充分考虑了导电剂对嵌锂过程的影响,即电子传输过程对嵌锂过程的影响。从图 5-49 可以看出,由于 SEI 膜是对电子绝缘的,电极活性材料颗粒电子的获得只能通过导电剂与电极活性材料颗粒的连接处实现,电子进入活性材料的价带后,扩散到达嵌锂位附近存在一定的距离,这必然导致锂离子在导电性较差的正极活性材料中的嵌脱过程中,电子的传输过程将是关键步骤之一。

从以上讨论可以得出,对石墨负极而言,其活性材料为电子的良导体, R_e 很小,因而其 EIS 中不存在与 R_e/C_e 并联电路相关的半圆,此时 EIS 由与 R_{SEI}/C_{SEI} 并联电路、 R_{ct}/C_{dl} 并联电路相关的两个半圆和反映锂离子固态扩散过程的斜线三部分组成。对 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 而言,由于它们电子电导率较小,即 R_e 较大,因而 EIS 中还应包含与 R_e/C_e 并联电路相关的半圆,所以 EIS 应由与 R_{SEI}/C_{SEI} 并联电路、 R_{ct}/C_{dl} 并联电路和 R_e/C_e 并联电路相关的三个半圆以及反映锂离子固态扩散过程的斜线四部分组成。本文的研究结果充分验证了上述分析,同时指出,我们提出的嵌锂过程物理机制的模型能够较好地解释本文中 EIS 谱特征的实验结果。

根据上述嵌锂过程物理机制的模型可以得出,相对于 LiMn_2O_4 而言, LiCoO_2 作为锂离子电池的正极材料具有更大的优越性。因为与 LiMn_2O_4 为 n 型半导体材料不同, LiCoO_2 为 p 型半导体,主要依靠空穴导电。因而在锂离子脱出过程中 R_e 单调减小,而且几乎不受充放电循环过程中晶格收缩和膨胀的影响,只与嵌锂度有关,从而保证了电子有效传输。如前文所述, LiMn_2O_4 为 n 型半导体,其

电子的传导主要依靠电子在低价 (Mn^{3+}) 和高价 (Mn^{4+}) 离子之间的跃迁实现。其电子电导率主要由两个方面的因素决定：(1) 载流子 (Mn^{3+} 中的电子) 的量；(2) 载流子的跃迁长度 (Mn-Mn 原子间的距离)。由于在锂离子脱出过程中，载流子的量不可避免减小，因而 LiMn_2O_4 的电子电导率强烈依赖于载流子的跃迁长度。但在长期充放电循环过程中或高温下， Mn-Mn 原子间距的增大是不可避免的，也就不可避免地降低了 LiMn_2O_4 电子电导率。这可能是导致 LiMn_2O_4 正极在长期充放电循环过程中或高温下容量衰减的重要原因，同时可能也是 LiMn_2O_4 和 LiCoO_2 电化学性能存在较大差别的重要原因，但在以往的研究工作中这一问题几乎不被人们所关注。从以上讨论还可以得出，优良的锂离子电池正极材料应为 p 型半导体而不是 n 型半导体，因而在新型正极材料的研发中，我们应以开发 p 型半导体电极材料为主。

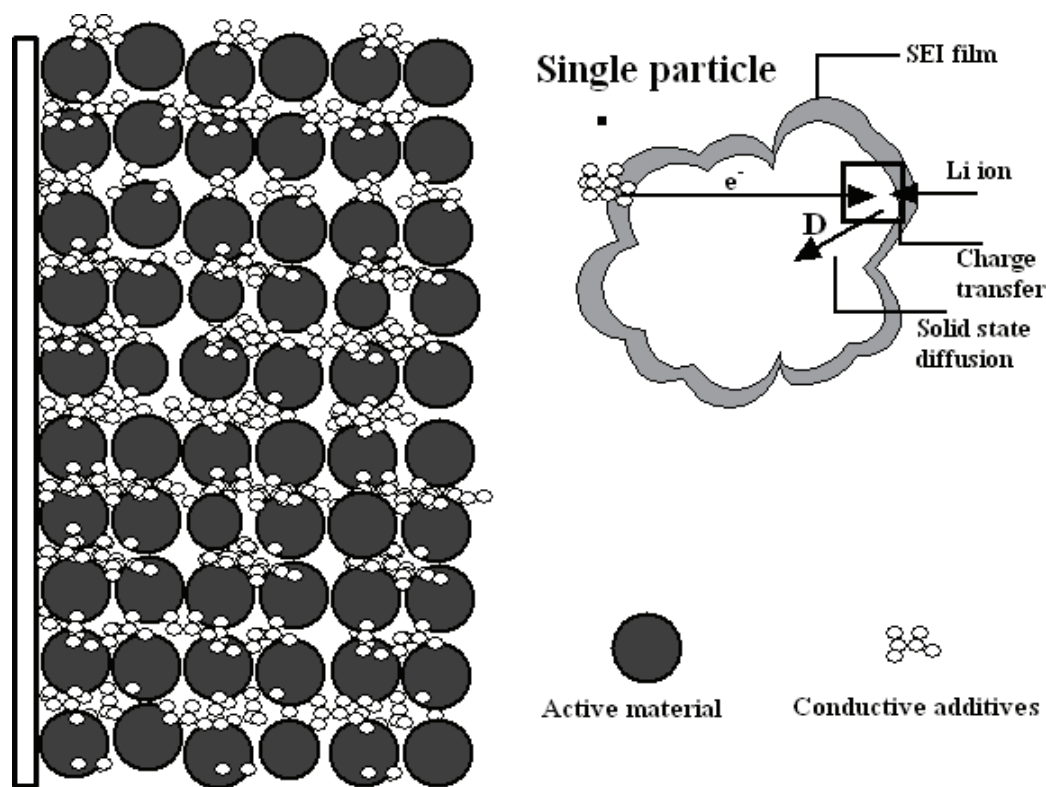


图 5-49 嵌锂过程物理机制的模型示意图。

5.7 本章小结

本章以溶胶-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 掺杂产物在 1M $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 电解液中贮存和首次充放电过程中, 不同温度时 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规律以及感抗产生的机制, 主要结果如下:

(1) XRD 结果表明, 合成产物都是纯相结构。XPS 结果指出, 合成产物具有较好的纯度, 没有受到其它杂质元素的污染; 掺杂元素镍、铁和钛在尖晶石 LiMn_2O_4 中的价态分别为 +2/+3、+3 和 +4 价。SEM 观察到, 合成产物晶粒发育完整, 都形成了结晶完全、形状规则、具有比较完美晶型的晶格状态。充放电实验检测到, Ni、Fe、Ti 掺杂后虽然降低了尖晶石 LiMn_2O_4 材料的比容量, 却增加了材料的稳定性, 其中掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 材料具有最好的循环性能。

(2) EIS 的阻抗谱特征研究结果给出, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极 EIS 谱的高频区域半圆是由与锂离子通过 SEI 膜迁移和与电子电导率相关的两个半圆相互重叠而成的。EIS 的等效电路分析结果指出, 尖晶石 LiMn_2O_4 正极在不同温度下首次充放电过程中, SEI 膜阻抗均较小, 在整个充放电过程中其值都小于 $10\ \Omega$, 温度升高并没有导致 SEI 阻抗的明显增大; 在 5°C 、 15°C 和室温 (25°C) 下, R_e 在充电过程中随电极电位的升高而减小, 在放电过程中随电极电位降低而增大, 而且在室温时表现出较好的可逆性, 归因于载流子跃迁距离的减小是导致锂离子脱出过程中电子电导率变化的主要原因。高温 (55°C) 会影响锂离子在尖晶石 LiMn_2O_4 中的嵌脱过程, 导致放电过程中电荷传递困难, 归因于放电过程中尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距快速增大, 远超出了充电过程中 Mn-Mn 原子间距收缩造成的。

(3) 充放电过程中, Li/ LiMn_2O_4 电池体系中在两个不同的电位区域出现 IL, 是由于存在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 两种局域浓差电池引起。

(4) 镍和铁的掺杂对 SEI 膜阻抗影响较小, 但对材料的电子电导率影响较大。镍和铁的掺杂都能够有效抑制尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中, 尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距在充放电过程中的过度膨胀, 进而抑制 55°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中 R_{ct} 随电极电位降低的快速增长。钛的掺杂不仅会导致 SEI 膜阻抗增大, 而且会降低材料的电子电导率。此外, 钛的掺杂不能够象镍和铁的掺杂一样抑制 55°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中 R_{ct} 随电极电位降低的快速增长。但钛的掺杂能够使尖晶石结构内电子载流子的量的增加, 降低了锂离子脱出过程中的不均衡性, 进而抑制了感抗的产生。

(5) 提出了嵌锂过程的物理机制模型, 该模型能很好地解释本文地实验结果。

参考文献

- [1] M. Stanley Whittingham. Lithium batteries and cathode materials. Chem. Rev. **2004**, 104, 4271-4301.
- [2] R Koksang, J Barker, H Shi, M Y Saïdi. Cathode materials for lithium rocking chair batteries. Solid State Ionics, 1996,84:1-21.
- [3] G Amatucci and J -M Tarascon. Optimization of insertion compounds such as LiMn_2O_4 for Li-ion batteries. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(12):K31-K46.
- [4] M Broussely, P Biensan, B Simon. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries. Electrochimica Acta, 1999, 45:3-22.
- [5] K Tamura, T Horiba. Large-scale development of lithium batteries for electric vehicles and electric power storage applications. Journal of Power Sources, 1999, 81-82:156-161.
- [6] T Iwahori, Y Ozaki, A Funahashi, et al.. Development of lithium secondary batteries for electric vehicles and home-use load leveling systems. Journal of Power Sources, 1999, 81-82: 872-876.
- [7] T Horiba, K Hironaka, T Matsumura, et al. Manganese type lithium ion battery for pure and hybrid electric vehicles. J Power Sources, 2001, 97-98:719-721.
- [8] M M Thackeray. Manganese oxides for lithium batteries. Prog. Solid St. Chem. 1997, 25:1-71.
- [9] C J Curtis, J Wang, D L Schulz. Preparation and characterization of LiMn_2O_4 spinel nanoparticle as cathode materials in secondary Li battery. J Electrochem Soc, 2004, 151(4):A590-598.
- [10] J Molenda. Electronic limitations of lithium diffusibility. From layerd and spinel toward novel olivine tyepe cathode materials. Solid State Ionics, 2005, 176:1687-1694.
- [11] W Choi and A Manthiram. Comparison of metal ion dissolutions from lithium ion battery cathodes. J Electrochem Soc, 2006, 153(9):A1760-A1764.
- [12] K Kanamura, K Dokko and T Kaizawa. Synthesis of spinel LiMn_2O_4 by a hydrothermal process in supercritical water with heat-treatment. J Electrochem Soc, 2005, **152**(2):A391-A395.
- [13] M Kunduraci and G G Amatucci. Synthesis and characterization of nanostructured 4.7 V $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinels for high-power lithium-ion batteries. J Electrochem Soc, 2006, **153**(7):A1345-A1352.
- [14] Y-M Lin, H-C Wu, Y-C Yen, Z -Z Guo, M -H Yang, H -M Chen, H -S Sheu, N -L Wu. Enhanced high-rate cycling stability of LiMn_2O_4 cathode by ZrO_2 coating for Li-ion battery. J Electrochem Soc, 2005, 152(8): A1526-A1532.
- [15] Y-Y Liang, S -J Bao, B -L He W -J Zhou, H -L Li. One-step, low-temperature route for the preparation of spinel LiMn_2O_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries. J Electrochem Soc, 2005, **152** (10): A2030 -A2034.
- [16] Gao Y, Dahn J R. The high temperature phase diagram of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and its implication. J Electrochem Soc. 1996. 143:1783-1788.
- [17] Yoshiaki Nitta, Kazuhiro Okamura, Masatoshi Nagayama, Akira Ohta, Lithium manganese oxides for rechargeable lithium batteries, Journal of Powder Sources, 1997, 68 :166-172.
- [18] M M Thackeray. Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries. J Electrochem Soc, 1995, 142, 2558- 2563.
- [19] A Antonini, C Bellitto, M Pasquali, G Pastoia, Factors affecting the stabilzation of Mn spinel capacity upon

- storing and cycling at high temperatures, J. Electrochem. Soc., 1998,145(8):2726.
- [20] H Huang, A Colin, P G Bruce. Capacity loss of lithium manganese oxide spinel in $\text{LiPF}_6/\text{ethylene carbonate-dimethyl carbonate}$ electrolyte, J. Electrochem. Soc., 1999,146(2):481.
- [21] J Choi, M M Thackeray. Structure changes of LiMn_2O_4 spinel electrodes during electrochemical cycling. J Electrochem Soc, 1999,146(10):3577-3581.
- [22] D Aurbach, M D Levi, K Gamulski, et al.. Capacity fading of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel electrodes studied by XRD and electroanalytical techniques. J Power Sources, 1999,81-82:472-479.
- [23] P Arora, E Ralph White. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 1998,145:3647-3667.
- [24] Y Shin, A Manthiram. Factors influencing the capacity fade of spinel lithium manganese oxides. J Electrochem Soc, 2004,151(2):A204-A208.
- [25] A D Robertson, S H Lu, W F Averill, and W F Howard. M^{3+} -modified LiMn_2O_4 spinel intercalation cathodes I. Admetal effects on morphology and electrochemical performance. J Electrochem Soc, 1997,144(10):3500-3505.
- [26] A D Robertson, S H Lu and W F Howard. M^{3+} -modified LiMn_2O_4 spinel intercalation cathodes II. Electrochemical stabilization by Cr^{3+} . J Electrochem Soc, 1997,144(10):3505-3512.
- [27] G Li, H Ikuta, T Uchida, M Wakihara. The spinel phases $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the cathode for rechargeable lithium batteries. J Electrochem Soc, 1996,143(1):178-182.
- [28] G Kumar, H Schlorb, D Rahner. Synthesis and electrochemical characterization of 4 V $\text{LiR}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels for rechargeable lithium batteries. Material Chemistry and Physics, 2001,70:117-123.
- [29] Y Shin, A Manthiram. Influence of the lattice parameter difference between the two cubic phase formed in the 4 V region on the capacity fading of spinel manganese oxides. Chem Mater, 2003,15:2954-2961.
- [30] Y-J Wei, L-Y Yan, C-Z Wang, X G Xu, F Wu, G Chen. Effects of Ni Doping on $[\text{MnO}_6]$ Octahedron in LiMn_2O_4 . J Phys Chem, 2004,108(48):18547-18551.
- [31] C D Wagner, D A Zatko, R H Raymond. Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis. Anal Chem, 1980,52(9):1445-1451.
- [32] B P Loechel, H H Strehlow. Breakdown of Passivity of Nickel by Fluoride. J Electrochem Soc, 1984,131:713-723.
- [33] K S Kim, N Winograd. X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment. Surf Sci, 1974,43:625-643.
- [34] A P Grosvenor, M C Biesinger, R St C Smart, N S McIntyre. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. Surf Sci, 2006,600:1771-1779.
- [35] C D Wangner, W M Riggs, L E Davis, J F Moulder, G E Mullenberg. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer corporation, Physical electronic division, Eden Prairie, MN, 1979.
- [36] N S McIntyre, D G Zetaruk. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides. Anal Chem, 1977,49(11):1521-1529.
- [37] L Armelao, R Bertinelli, L Crociani, G Depaoli, G Granozzi, E Tondello, M Bertinelli, J Mater Chem, 1995,5:79.
- [38] Y -L Lin, T -J Wang, Y Jin. Surface characteristics of hydrous silica-coated TiO_2 particles. Powder Tech, 2002,123:194-198.
- [39] W Gopel, J A Anderson, D Frankel, M Jaehnig, K Philips, J A Schafer, G Rocker. Surface defects of $\text{TiO}_2(110)$: A combined XPS, XAES AND ELS study. Surf Sci, 1984,139:333-346.
- [40] W Liu, G C Farrington. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn_2O_4 cathode materials prepared by the Pechini process. J Electrochem Soc. 1996,143(3):879.

- [41] A Yamada, Y Kudo, K Y Liu. Reaction mechanism of the olivine-type $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). J Electrochem.Soc. 2001. 148(7): A747-A754.
- [42] T Eriksson, A K Hjelm, G Lindbergh, T Gustafssona. Kinetic study of LiMn_2O_4 cathodes by In situ XRD with constant-current cycling and potential stepping. J Electrochem Soc, 2002,149(9):A1164-A1170.
- [43] S Bach, J P Pereira-Ramos, N Baffier and R Messina. Thermodynamic data of electrochemical lithium intercalation in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Electrochimica Acta,1992,37(7):1301~1303.
- [44] D Aurbach, K Gamolsky, B Markovsky, G Salitra, Y Golfer, U Heider, R Oesten, M Schmidt. The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y host materials ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}$) J Electrochem Soc,2000,147(4):1322-1331.
- [45] D Aurbach, M D Levi, K Gamulski, B Markovsky, G Salitra, E Levi, U Heider, L Heider, D Oesten. Capacity fading of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel electrodes studied by XRD and electroanalytical techniques. J Power Sources, 1999, 81-82:472-479.
- [46] D Aurbach, M D Levi, E Levi, H Teller, B Markovsky, G Salitra, U Heider, L Heider. Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides. J Electrochem Soc, 1998, 145(9):3024-3034.
- [47] M Nishizawa, T Ise, H Koshika, T Itoh, and I Uchida. Electrochemical in-situ conductivity measurements for thin film $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel. Chem Mater,2000,12:1367-1371.
- [48] G Pistoia, D Zane, Y Zhang. Some Aspects of LiMn_2O_4 electrochemistry in the 4 Volt range. J Electrochem Soc,1995,142(8):2551-2557.
- [49] J Marzec, K Świerczek, J Przewoźnik, J Molenda, D R Simon, E M Kelder, J Schoonman. Conduction mechanism in operating a LiMn_2O_4 cathode. Solid State Ionics,2002,146:225-237.
- [50] Y. Gao, K. Myrtle, M. Zhang, J.N. Reimers, J.K. Dahn, Valence band of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and its effects on the voltage profiles of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4/\text{Li}$ electrochemical cells. Phys Rev B,1996,54:16670-16675.
- [51] J. Molenda, J. Marzec, K.S. Wierczek, D. Pal Cubiak, W. Ojczyk, M. Ziemnicki, The effect of 3d substitutions in the manganese sublattice on the electrical and electrochemical properties of manganese spinel. Solid State Ionics,2004,175(1-4): 297-304.
- [52] Y P Wu, Elke Rahm, Roudolf Holze. Effects of heteroatoms on electrochemical performance of electrode materials for lithium ion batteries. Electrochimica Acta,2002,47:3491-3507.
- [53] J Molenda, J Marzec, K Świerczek, D Pałubiak, W Ojczyk, M Ziemnicki. The effect of 3d substitutions in the manganese sublattice on the electrical and electrochemical properties of manganese spinel. Solid State Ionics,2004,175:297-304.
- [54] J Molenda, J Marzec, K Świerczek, M Ziemnicki, M Molenda, M Drozdek, R Dziembaj. The effect of 3d substitutions in the manganese sublattice on the charge transport mechanism and electrochemical properties of manganese spinel. Solid State Ionics,2004,171:215-227.
- [55] P G Bruce, M Y Saidi. The mechanism of electrointercalation. J Electrochem Chem,1992,322:93-105.
- [56] E Barsoukov, J R Macdonald eds. Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications. John wiley & sons, Hoboken New Jersey:2005,p445.

第六章 结论

SEI 膜是锂二次电池及锂离子电池的一个重要的研究领域。深入研究 SEI 膜的形成机理与电化学特征,对认识锂二次电池及锂离子电池容量衰减机理以及指导相对应的电池材料的改性具有重要的理论价值。随着锂离子电池的进一步广泛应用,研究电极的 SEI 膜占有越来越重要的地位。但是,当前是对正极材料的 SEI 膜以及使用不同粘合剂(特别是水性粘合剂)时正负极 SEI 膜的研究尚处于起步阶段,更多原位研究方法也需要拓展。因此,对锂离子电池正、负极 SEI 膜的深入研究不仅在发展基础理论方面具有重要意义,而且对锂离子电池新体系的开发和应用具有极其重要的指导价值。

本论文主要进行了以下几个方面的工作:

(1) 系统地研究了石墨负极/电解液界面特性。首先从石墨负极的首次阴极极化过程的阻抗谱特征入手,研究了不同电池体系(三电极电解池、两电极扣式电池)和不同粘合剂(油性、水性)对阻抗谱特征的影响;其次研究了电解液杂质甲醇对石墨负极性能和 SEI 膜成膜机制的效应,以及温度和添加剂 VC 对 SEI 膜成膜机制的作用;最后探讨了充放电循环过程对石墨负极性能和 SEI 膜成膜机制的影响。

(2) 研究了 LiCoO_2 正极/电解液界面特性。首先探索了不同组成的 LiCoO_2 正极在电解液中贮存和随后充放电过程 SEI 膜生长的规律、感抗产生的机制、电荷传递电阻和电子电导率随电位的变化特征;其次研究了在不同电解液中贮存对 LiCoO_2 正极循环性能的影响;最后研究了 SEI 膜、电荷传递电阻和电子电导率随温度变化的规律。

(3) 采用溶胶-凝胶法合成了 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物。研究了温度对尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂产物正极/电解液界面特性的影响。重点探讨了掺杂和温度对尖晶石 LiMn_2O_4 电化学性能和正极/电解液界面性能的作用。

本论文研究工作获得的主要结论归纳如下:

(1) 石墨负极表面 SEI 膜的成膜机制。研究发现,在扣式电池中,石墨负

极首次阴极极化过程中 Nyquist 图中 HFA 除了与 SEI 膜的形成有关外,还与集流体与集流体之间的接触阻抗有关。在三电极模拟电池中,这一接触阻抗可以被很好地消除。从而通过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,可有效地研究 SEI 膜成膜机制;研究结果指出,在 1M LiPF₆-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。前者主要在 1.0~0.6V 之间形成,而后者则主要在 0.8~0.55V 之间形成。研究发现,甲醇对石墨负极性能的影响与电解液中甲醇杂质的含量有关,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。提出了甲醇对石墨负极性能影响的机制为:甲醇在 2.0V 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。研究还发现,60℃ 时在 1M LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中添加 5% 的 VC,能够抑制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,进而改善石墨负极/电解液界面的稳定性。运用 EIS、Raman 光谱和 XRD 研究石墨负极在 1M LiPF₆-EC:DEC:DMC 电解液中的电化学扫描循环过程的结果指出,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;但其本体结构没有发生变化,仍然保持着完整的层状结构;

(2) LiCoO₂ 正极/电解液界面性质。研究指出, LiCoO₂ 正极的组成及其制备工艺对其 EIS 谱的特征有重要影响。发现当 LiCoO₂ 正极的组成为 92% 的活性材料、5% 的 PVDF-HFP 粘合剂和 3% 的导电碳黑(质量百分比)时,在电解液中随浸泡时间延长其表面 SEI 膜不断增厚,归结为 LiCoO₂ 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。由于过充电反应,当电位高于 4.2V SEI 膜迅速增厚。根据研究结果提出充放电过程中 LiCoO₂ 正极中存在 LiCoO₂/Li_{1-x}CoO₂ 局域浓差电池模型,较好地解释了 Li/LiCoO₂ 电池体系的感抗来源。发现锂离子在 LiCoO₂ 正极中的嵌脱过程可较好地用兰格缪尔嵌入等温式和弗鲁姆金嵌入等温式描述,测得 LiCoO₂ 正极中锂离子嵌脱过程中电荷传递反应的对称因子 $\alpha = 0.5$ 。

当 LiCoO_2 正极的组成为 80% 的活性材料、10% 的 PVDF-HFP 粘合剂、7% 的石墨和 3% 碳黑（质量百分比）时，其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发生可逆地增大和减小。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。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。

测得 LiCoO_2 正极在 1M $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:DMC}$ 和 1M $\text{LiPF}_6\text{-PC:DMC}+5\%\text{VC}$ 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 26.55KJ/mol；电子电导率的热激活化能平均值分别为 39.08 和 53.81KJ/mol；嵌入反应活化能平均值分别为 68.97 和 73.73KJ/mol。

(3) 尖晶石 LiMn_2O_4 及其掺杂产物的合成与表征。采用溶胶-凝胶法合成了尖晶石 LiMn_2O_4 及其 Ni、Fe、Ti 掺杂的正极材料。XRD 和 XPS 结果指出，合成产物都是纯相结构，具有较好的纯度，合成过程中没有受到其它杂质元素的污染；测得掺杂的镍、铁和钛元素在尖晶石 LiMn_2O_4 中的价态分别为 +2/+3、+3 和 +4 价。SEM 观察到，合成产物晶粒发育完整，都形成了结晶完全、形状规则、具有比较完美晶型的晶格状态。充放电实验检测到，Ni、Fe、Ti 掺杂后虽然降低了尖晶石 LiMn_2O_4 材料的比容量，却增加了材料的稳定性，其中掺铁尖晶石 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 材料具有最好的循环性能。阻抗谱特征研究结果给出，尖晶石 LiMn_2O_4 正极 EIS 谱的高频区域半圆是由与锂离子通过 SEI 膜迁移和与电子电导率相关的两个半圆相互重叠而成的。EIS 的等效电路分析结果则指出，尖晶石 LiMn_2O_4 正极在不同温度下首次充放电过程中，SEI 膜阻抗均较小，在整个充放电过程中其值都小于 10Ω ，温度升高并没有导致 SEI 阻抗的明显增大；在 5℃、15℃ 和室温（25℃）下，电子电阻在充电过程中随电极电位的升高而减小，在放电过程中随电极电位降低而增大，而且在室温时表现出较好的可逆性。上述现象归因于载流子跃迁距离的减小，并且得出这是导致锂离子脱出过程中电子电导率变化的主要原因。高温（55℃）会影响锂离子在尖晶石 LiMn_2O_4 中的嵌脱过程，导致放电过程中电荷传递困难，归因于放电过程中尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距

快速增大, 远超出了充电过程中 Mn-Mn 原子间距收缩。充放电过程中, $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池体系中在两个不同的电位区域出现 IL, 分析表明是由于存在 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0.5-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 两种局域浓差电池引起。镍和铁的掺杂对 SEI 膜阻抗影响较小, 但对材料的电子电导率影响较大。镍和铁的掺杂都能够有效抑制尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中, 尖晶石结构内 Mn-Mn 原子间距在充放电过程中的过度膨胀, 进而抑制 55°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中 R_{ct} 随电极电位降低的快速增长。钛的掺杂不仅导致 SEI 膜阻抗增大, 而且降低材料的电子电导率。此外, 钛的掺杂不能够象镍和铁的掺杂一样抑制 55°C 时尖晶石 LiMn_2O_4 正极在放电过程中 R_{ct} 随电极电位降低的快速增长。但钛的掺杂能够使尖晶石结构内电子载流子的量增加, 降低了锂离子脱出过程中的不均衡性, 进而抑制了感抗的产生。在充分考虑了导电剂对嵌锂过程的影响的基础上, 提出了嵌锂过程的物理机制模型, 该模型能很好地解释本文 EIS 谱特征的实验结果。

本论文的研究结果对深入认识电极表面 SEI 膜的成膜机制和充放电中锂的嵌入脱出过程、以及发展相关的基础理论具有重要价值, 同时对于指导新型正极材料的开发, 发展高比能绿色二次电池具有重要意义。

攻读博士学位期间发表与交流的论文

一、已接受和发表的正式论文

1. **Zhuang Quanchao**, XU Jinmei, FAN Xiaoyong, DONG Quanfeng JIANG Yanxia, HUANG Ling, SUN Shigang. LiCoO₂ electrode/electrolyte interface of Li-ion batteries investigated by electrochemical impedance spectroscopy. China Science Series B, in press.
2. **Zhuang Quanchao**, Chen Zuofeng, DONG Quanfeng JIANG Yanxia, HUANG Ling, SUN Shigang. Studies of the first lithiation of graphite materials by electrochemical impedance spectroscopy. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(9): 1055-1059.
3. **Zhuang Quanchao**, XU Jinmei, FAN Xiaoyong, DONG Quanfeng JIANG Yanxia, HUANG Ling, SUN Shigang. An electrochemical impedance spectroscopic study of the electronic and ionic transport properties of LiCoO₂ cathode. Chinese Science Bulletin, in press.
4. **庄全超**, 陈作锋, 董全峰, 姜艳霞, 周志有, 孙世刚. 锂离子电池电解液中甲醇杂质对石墨电极性能影响机制的电化学阻抗谱研究. 高等学校化学学报, 2005, 26(11): 2073-2076.
5. **庄全超**, 樊小勇, 许金梅, 陈作锋, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚. 尖晶石锂锰氧化物电极首次脱锂过程的EIS研究. 物理化学学报, 2006, 22(2): 234-238.
6. **庄全超**, 陈作锋, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚. 石墨负极首次阴极极化过程的电化学阻抗谱研究. 科学通报, 2006, 51(1): 17-20.
7. **庄全超**, 许金梅, 樊小勇, 魏国祯, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚. LiCoO₂电极/电解液界面特性的电化学阻抗谱研究. 中国科学 B辑, 生产中.
8. **庄全超**, 许金梅, 樊小勇, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚. LiCoO₂正极电子和离子传输特性的EIS研究. 科学通报, 生产中.
9. 陈作锋, **庄全超**, 姜艳霞, 董全峰, 孙世刚. 红外光谱学用于锂离子电池研究. 电池, 2004, 34(5): 362-363.
10. 陈作锋, 姜艳霞, **庄全超**, 董全峰, 孙世刚. MCM-41介孔分子筛掺杂的微

- 孔型聚合物电解质的制备与表征. 电化学, 2005, 11(2): 162-166.
11. 陈作锋, 姜艳霞, 庄全超, 董全峰, 孙世刚. 一种新型微孔聚合物电解质的制备与表征. 科学通报, 2005, 50(7): 638-642.
 12. Qi-Hui Wu, Jin-Mei Xu, Quan-Chao Zhuang, Shi-Gang Sun. X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$ and Ti). Solid State Ionics, 2006, 177(17-18): 1483-1488.
 13. 陈作锋, 姜艳霞, 许金梅, 庄全超, 董全峰, 黄令, 孙世刚. 一种新型复合微孔聚合物电解质与负极相容性研究. 高等学校化学学报, 2006, 27(10): 1937-1940.
 14. Yan-Xia Jiang, Zuo-Feng Chen, Quan-Chao Zhuang, Jin-Mei Xu, Quan-Feng Dong, Ling Huang, Shi-Gang Sun. A novel composite microporous polymer electrolyte for Li-ion batteries prepared with molecule sieves. J. Power Sources, 2006, 160(2): 1320-1328.
 15. 许金梅, 姜艳霞, 庄全超, 曾冬梅, 孙世刚. 发射FTIR光谱技术在聚合物电解质导电机理研究中的应用. 光谱学与光谱分析, 出版中.
 16. CHEN Zuofeng; JIANG Yanxia; ZHUANG Quanchao; DONG Quanfeng; WANG Ye; SUN Shigang. Preparation and characterization of a novel composite micro-porous polymer electrolyte for Li-ion batteries. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(14): 1-5.
 17. 黄令, 江宏宏, 柯福生, 樊小勇, 庄全超, 杨防祖, 孙世刚. 新型三维网状锡-钴合金负极材料的结构与性能. 物理化学学报, 2006, 22(12): 1537-1541.
 18. 陈作锋, 姜艳霞, 陈卫, 曾冬梅, 庄全超, 孙世刚. 复合微孔聚合物电解质膜的FTIRS研究. 光谱学与光谱分析, 2004(增刊), 24(11): 55-56.
 19. 樊小勇, 庄全超, 许金梅, 江宏宏, 黄令, 孙世刚. 锂离子电池负极材料薄膜 Sn 的制备及容量衰减机理研究. 化学学报, 出版中.
 20. 樊小勇, 许金梅, 庄全超, 江宏宏, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚. 锂离子电池 Sn-SBA15 负极材料的复合电镀制备及其性能. 电化学, 出版中.
 21. 许金梅, 姜艳霞, 庄全超, 金兰英, 樊小勇, 孙世刚. 复合型全固态聚合物电解质膜的 FTIRS 研究. 光谱学与光谱分析, 2006(增刊), 26(7)增刊: 113-114.

二、已撰写待投稿的论文

1. 庄全超, 樊小勇, 魏国祯, 许金梅, 董全峰, 孙世刚. 尖晶石 LiMn_2O_4 正极电子和离子传输特性的电化学阻抗谱研究. Prepared.
2. 庄全超, 许金梅, 樊小勇, 林仁杰, 董全峰, 孙世刚. 温度对 LiCoO_2 正极/电解液界面性能的影响. Prepared.
3. 庄全超, 许金梅, 田景华, 董全峰, 孙世刚. 石墨负极电化学扫描循环过程的 EIS、Raman 光谱和 XRD 研究. Prepared.
4. Quan-Chao Zhuang, Xiao-Yong Fan, Jin-Mei Xu, Quan-Feng Dong, Yan-Xia Jiang, Ling Huang, and Shi-Gang Sun. Impedance studies of the spinel LiMn_2O_4 Electrode/electrolyte interfaces. Prepared.

三、会议交流论文

1. Quan-Chao Zhuang, Zuo-Feng Chen, Jin-Mei Xu, Xiao-Yong Fan, Quan-Feng Dong, Yan-Xia Jiang, Shi-Gang Sun. "Study of the First Lithiation of Graphite Materials by Electrochemical Impedence Spectroscopy." 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Busan, Korea, 2005, 325.
2. Zuo-Feng Chen, Yan-Xia Jiang, Jin-Mei Xu, Quan-Chao Zhuang, Shi-Gang Sun. "A Novel Composite Microporous Polymer Electrolyte with Molecule Sieve for Li-ion Batteries" 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Busan, Korea, 2005, 358.
3. 庄全超, 樊小勇, 许金梅, 陈作锋, 董全峰, 黄令, 孙世刚. 尖晶石锂锰氧化物电极在电解液中贮存和随后首次充放电过程的电化学阻抗谱研究. 第十三届全国电化学会议, 华南师范大学, 2005, 513。
4. 许金梅, 姜艳霞, 庄全超, 黄令, 董全峰, 孙世刚. 二次锂电池 $\text{PEO}_{10}\text{-LiClO}_4/\text{mSBA-15}$ 复合全固态聚合物电解质的制备和表征. 第十三届全国电化学会议, 华南师范大学, 2005, 502。
5. 陈作锋, 姜艳霞, 庄全超, 董全峰, 孙世刚. 复合微孔聚合物电解质的制备

- 及性能表征。 国家“973”计划项目《绿色二次电池新体系相关基础研究》第四次学术研讨会论文集，武汉，2004，55—51。
6. 陈卫，陈作锋，庄全超，孙世刚。红外发射光谱及其在绿色二次电池研究中的应用。 国家“973”计划项目《绿色二次电池新体系相关基础研究》第四次学术研讨会论文集，武汉，2004，212-215。
 7. 陈作锋，姜艳霞，董全峰，庄全超，孙世刚。一种新型微孔聚合物电解质膜的制备及性能表征。第 26 届全国化学与物理电源学术年会，厦门，2004，B09。
 8. 庄全超，孙世刚，陈作锋，董全峰，周志有。锂离子电池石墨负极在 PC 基电解液中的失效机制研究。第 26 届全国化学与物理电源学术年会，厦门，2004，B48。
 9. 陈作锋，姜艳霞，庄全超，董全峰，孙世刚。MCM-41 介孔分子筛掺杂的微孔型聚合物电解质的制备及性能表征。第 9 届全国有机电化学与工业学术会议，厦门，2004，55。
 10. Jin-Mei Xu, Yan-Xia Jiang, Quan-Chao Zhuang, Xiao-Yong Fan, Lan-Ying Jin and Shi-Gang Sun. A novel composite solid-state polymer electrolyte of methyl group-functionalized SBA-15 for rechargeable lithium batteries. 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Edinburg, UK, 2006, S1-P-20.
 11. Quan-Chao Zhuang, Quan-Feng Dong and Shi-Gang Sun. Effects of methanol contaminant in electrolyte on the performance of graphite electrodes for Li-ion batteries. 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Edinburg, UK, 2006, S1-P-88.

致谢

本论文是在孙世刚教授指导下完成的。在攻读博士学位期间，孙老师不仅为我创造了良好的实验条件和宽松的学术氛围，而且在其它各个方面也都给予了热情的教导和帮助。孙老师渊博的学识、活跃的学术思想、严谨求实的治学态度和正直无私的高尚品德将是我终生学习的榜样。值此论文完成之际，学生谨向孙老师表示最诚挚的谢意！

同时还要感谢本课题组的陈声培、姜艳霞、黄令、甄春花、周志有老师，他们在工作和在生活上都给予了我许多帮助和关心。特别感谢宝龙电池研究所的领导和员工对本论文工作的大力支持，其中董全峰老师还对本论文工作提供了许多具体的有益指导，本论文能够顺利完成，离不开他们的无私帮助。

感谢海洋与环境科学学院袁东星老师以及李权龙、陈猛、邓友智等同志在工作和在生活上给予我的许多帮助和关心。

感谢杨勇老师及其课题组同学对本论文工作提供的各种帮助和支持。还要感谢叶艺文老师、翟和生老师等在实验测试方面给予的诸多帮助。

本论文能够顺利完成，离不开本实验组的师兄姐妹们平时对我的诸多支持，他们是杨宏洲、李永军、田利博士后以及陈卫、樊友军、田娜、司迪、陈友江、王汉春、樊小勇、黄桃、范纯洁、李君涛、周新文、魏国祯、李文轩、许金梅、曾冬梅、黄伟郡、陈青松、刘善科、楼乔奇、苏章菲、廖宏刚、潘磊明、郑庆炜、林东海、林克发、江宏宏、柯福生、魏洪兵、金兰英、陈燕鑫、邱谨、黄志忠、陈德俊、周宥辰、黄蕊、孔德文、蔡金书等。和他们相处的三年多里给我留下很多美好的回忆，在此向他们深表谢意。

最后，我要特别感谢我的妻子姚少利女士，她在生活上的关怀和精神上的鼓励，使我安心完成三年学业；还有我的家人及众多的亲朋好友，他们一直给我无微不至的关怀和爱护，并在物质和精神上给予我极大的支持，使我能够顺利地完

庄全超 2007年元月于厦门大学