

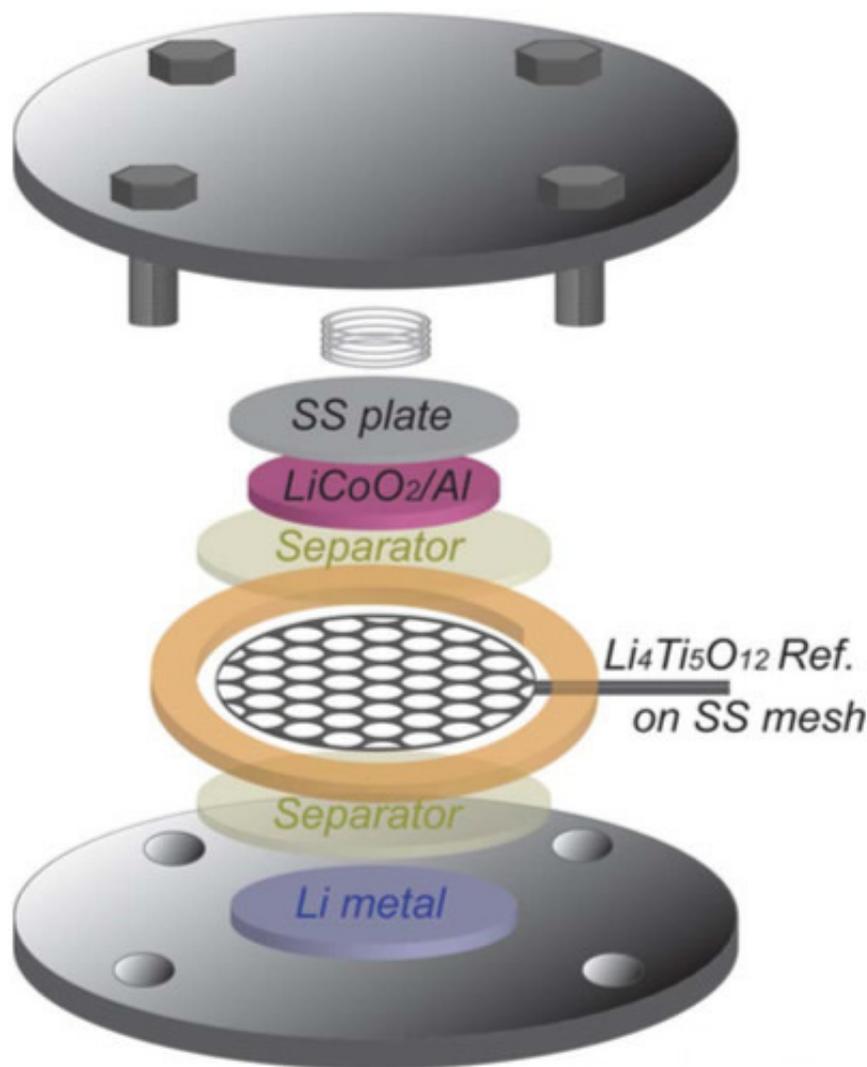
LiCoO₂电极交流阻抗图谱详细解读

锂离子电池的充放电反应是一个多相反应，主要的反应集中在电极/电解液界面处，因此锂离子电池的电极界面特性对于电性能有着显著的影响。交流阻抗是研究锂离子电池界面反应最为常用的方法，通常我们从高频到低频对锂离子电池进行交流阻抗测量时能够在锂离子电池的交流阻抗图谱上观察到两个半圆，一般我们认为高频区的半圆主要与电极/电解液的界面膜有关系，而在低频区的半圆通常与Li⁺在电极界面处的电荷交换阻抗有关系。

目前商用的碳酸酯类电解液在较低的电势下不稳定，因此会在嵌锂后的石墨负极表面发生还原分解，从而在负极表面形成一层SEI膜，但是实际上碳酸酯类电解液在正极表面同样会发生氧化分解反应，有研究表明碳酸酯类电解液即便是在4.1V较低的电压下也会在正极表面发生分解，从而在正极表面形成一层界面膜（EEI），对Li⁺的嵌入和脱出形成一定的影响。

近日，美国麻省理工大学的Ryoichi Tatara（第一作者，通讯作者）和Yang Shao-Horn（通讯作者）等人分析了LiCoO₂材料交流阻抗图谱中的高频区半圆和中频区半圆所对应的界面反应。

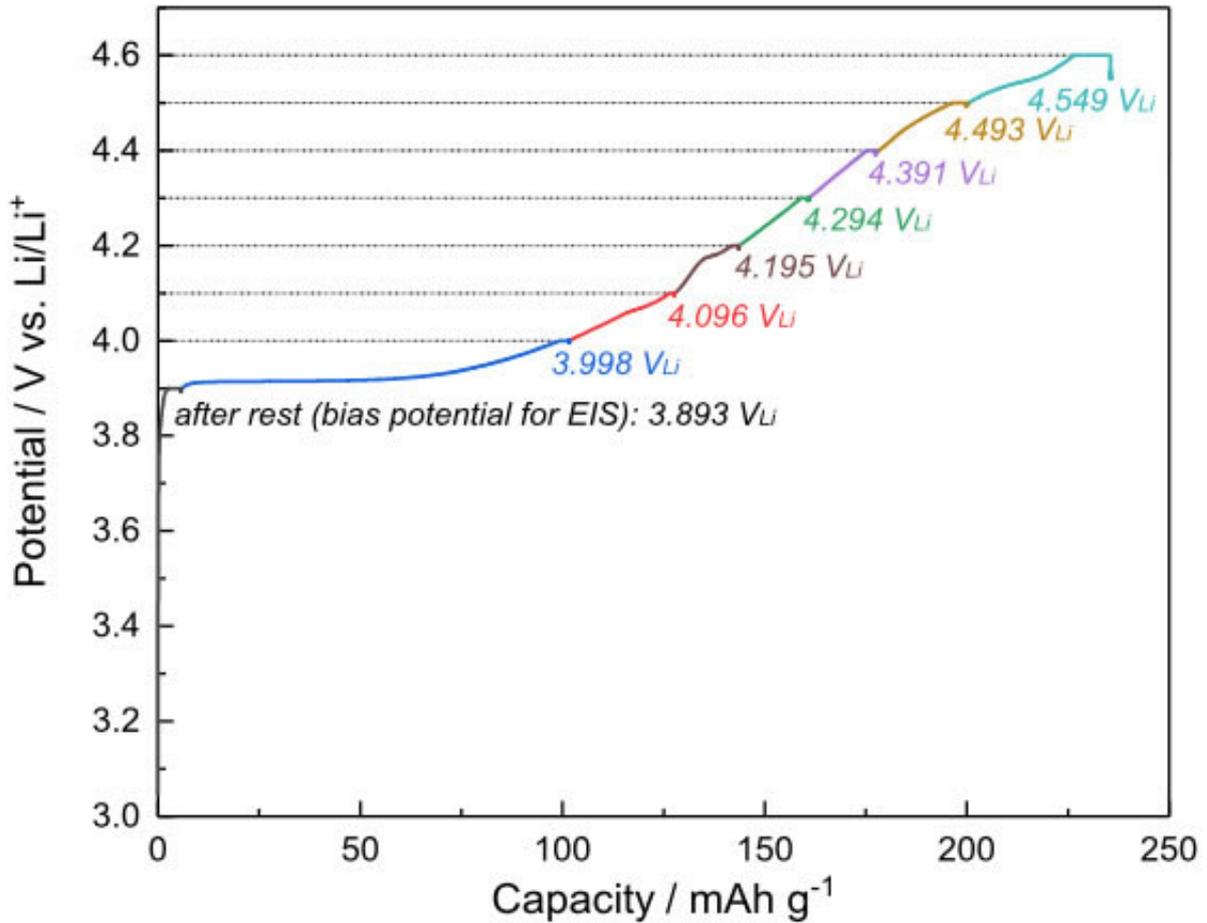
试验中作者采用三电极体系，电池结构如下图所示，其中正极活性物质为LiCoO₂，网状参比电极活性物质为Li₄Ti₅O₁₂，负极为金属锂电极，电解液采用来自BASF的LP57型号电解液，溶剂为EC和EMC（3:7）。电极完成组装后首先利用Li金属负极对Li₄Ti₅O₁₂参比电极进行嵌锂，从而使得参比电极的电势稳定在1.56V，然后以27.2mA/g的电流密度调节LCO电极到不同的电位，然后对该电池进行交流阻抗测试。



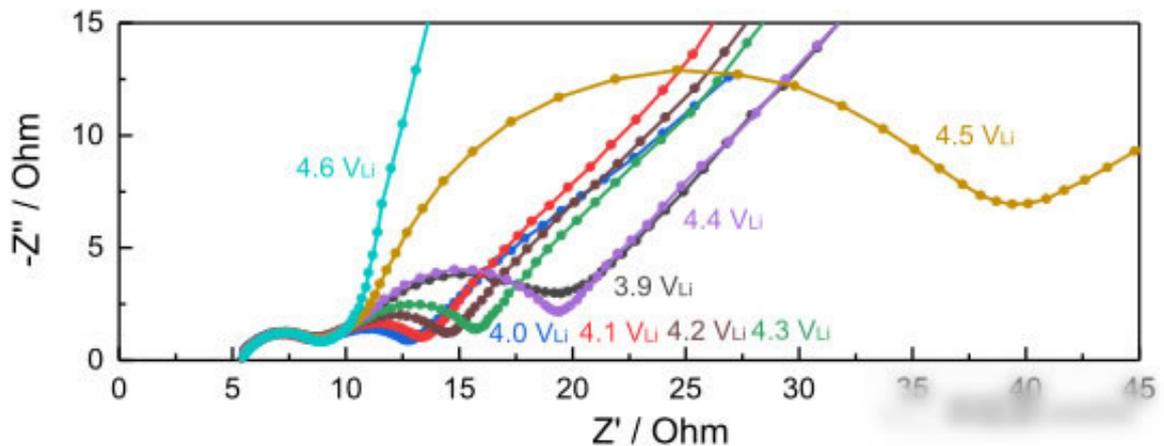
下图b为LCO材料在不同电压下的交流阻抗图谱，从图中能够看到LCO材料的交流阻抗图谱主要由高频区的半圆、

中频区半圆和低频区的扩散曲线构成。从下图可以看到当电池的电压从3.9V提高到4.0V后电池中频区的半圆出现了明显的下降，随后从4.0V提高到4.5V，中频区的半圆又开始逐渐增长，而高频区半圆在LCO材料电压升高的过程中几乎没有明显的变化。

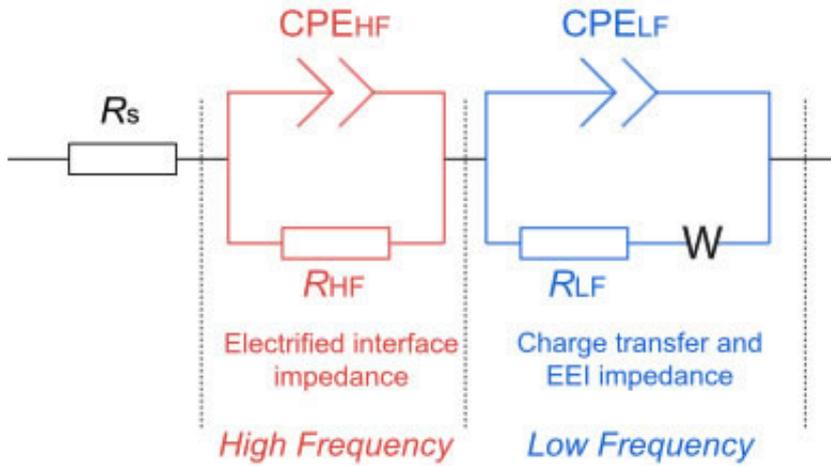
下图b中的交流阻抗图谱可以通过下图d中所示的等效电路进行拟合，其中R_s为电解液电阻和接触电阻，RHF反应的是高频区的半圆，RLF反应的为中频区半圆，等效电路拟合结果如下图e所示，从图中能够看到RHF值在LCO电压的升高过程中几乎没有发生变化，而RLF则在电压变化的过程中出现了显著的变化，首先是电压从3.9V提高到4.0V，RLF出现了明显的降低，然后从4.0V升高到4.5V，RLF则随着电压的升高而升高。



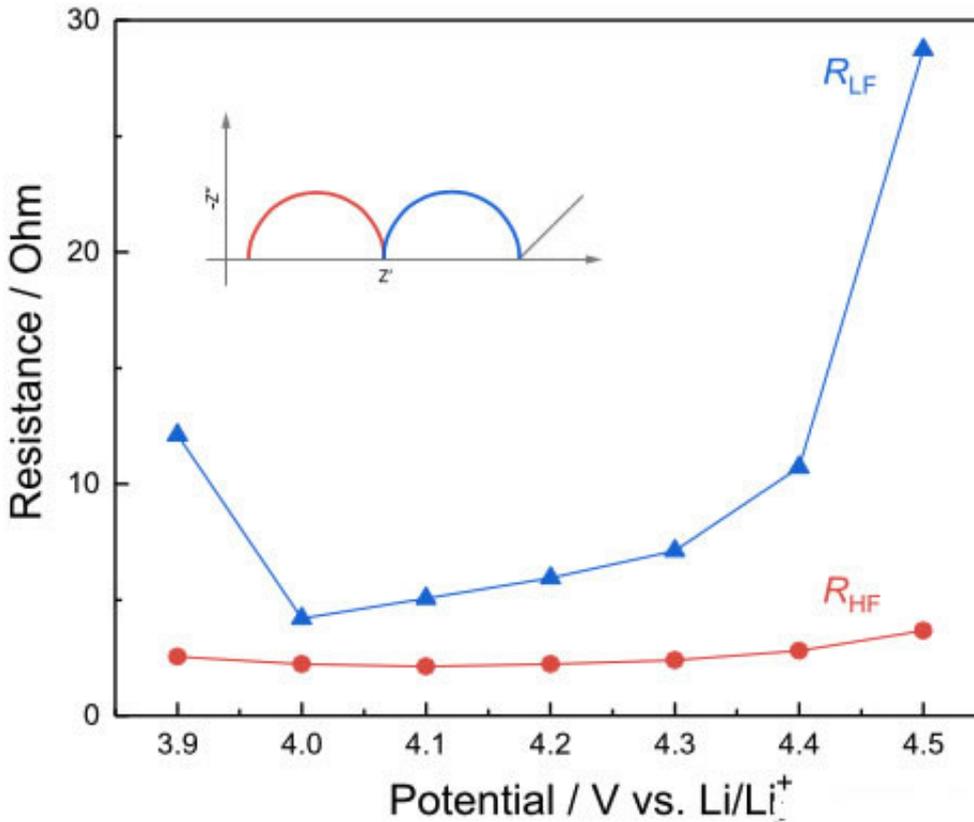
b) Nyquist plots for LiCoO₂ composite electrode



(d) Equivalent circuit

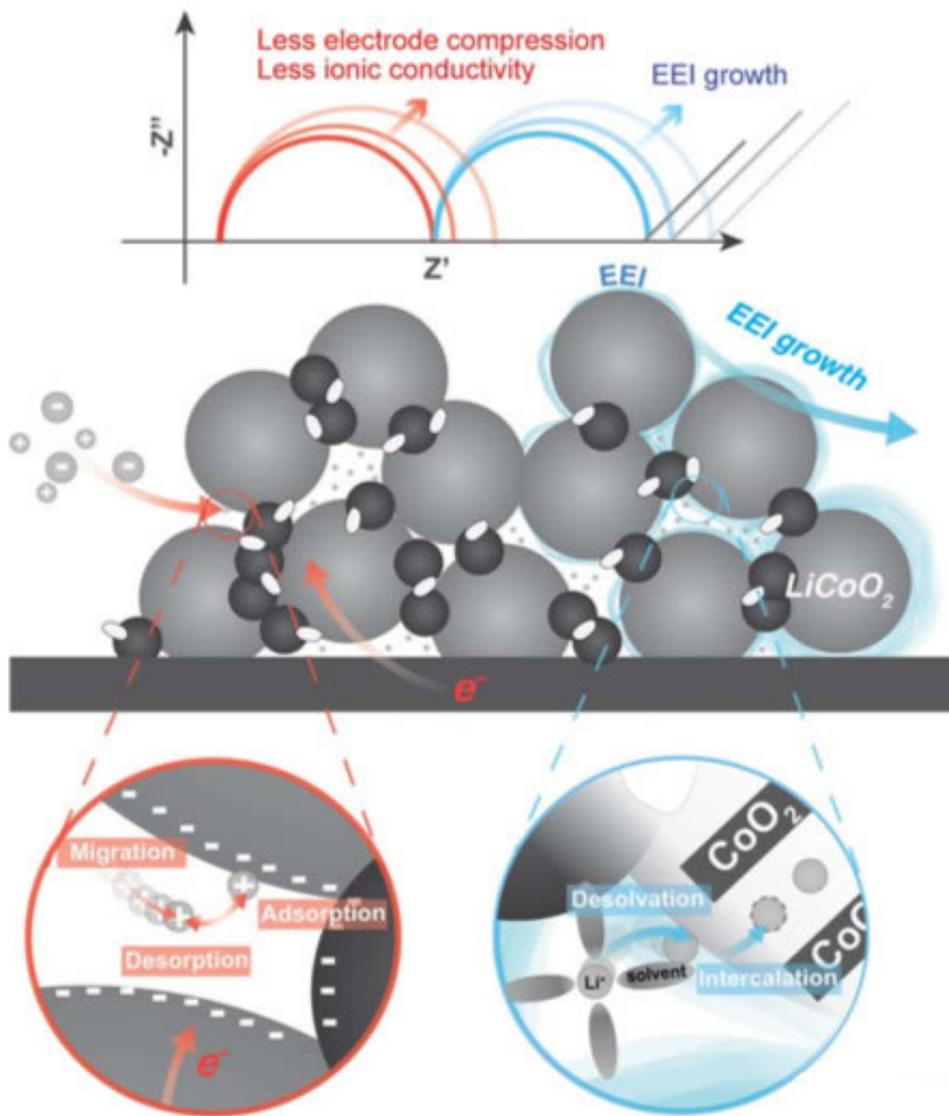


(e) Resistance vs. potential



根据LCO材料EIS曲线随电压变化的这一特点，我们可以认为上述的高频区阻抗 R_{HF} 为LCO电极内部的接触电子阻抗，电极和电解液的界面接触电阻，以及 Li^+ 在正负极表面的吸附和脱附阻抗，而中频区阻抗 R_{LF} 主要反映的是LCO电极表面的电荷交换阻抗和电解液在LCO表面分解形成的界面膜EEI阻抗。

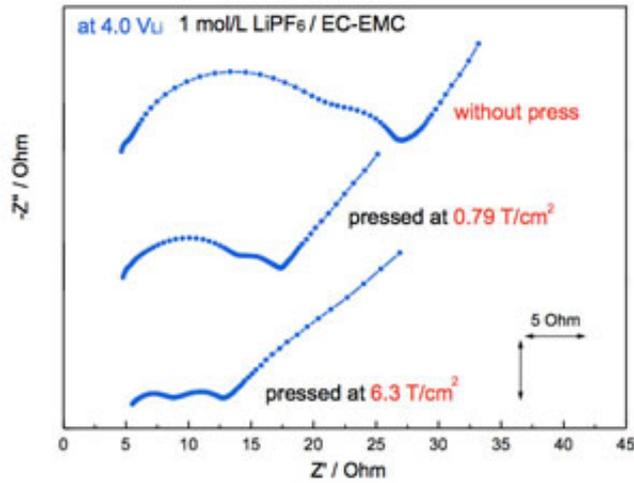
Electrified Interface Impedance Charge Transfer Impedance



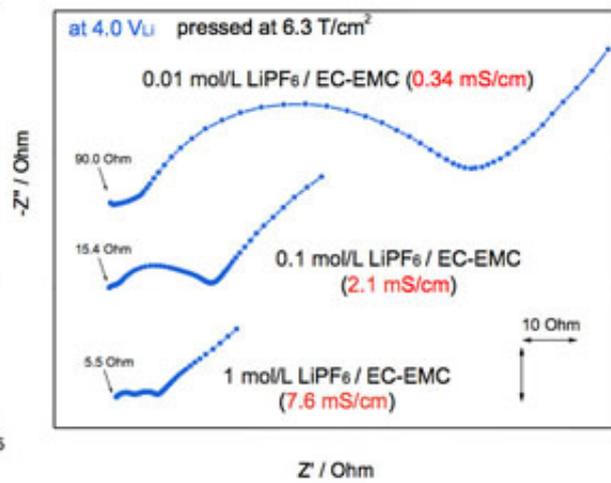
为了验证上述推测的正确性，作者也进行了一系列的试验对上述猜测进行了验证，首先是进行压力试验验证，给电池分别施加6.3T/cm²，0.79T/cm²和0压力后对电池进行交流阻抗测试，测试结果如下图a所示，可以看到RHF随着压力的增加出现了明显的降低，这主要是因为较大的压力下颗粒之间的接触阻抗会明显降低，这与前面模型中的推测是完全一致的。

此外作者还进行了不同浓度LiPF₆电解液的试验，随着LiPF₆的浓度从0.01mol/L逐步提高到1mol/L，电解液的离子电导率也从0.34mS/cm提高到了7.6mS/cm，我们对不同电解液的EIS曲线，可以看到随着电解液离子电导率的升高，RHF也出现了明显的降低，这可能与Li⁺在正极表面的吸附和脱附有关系。

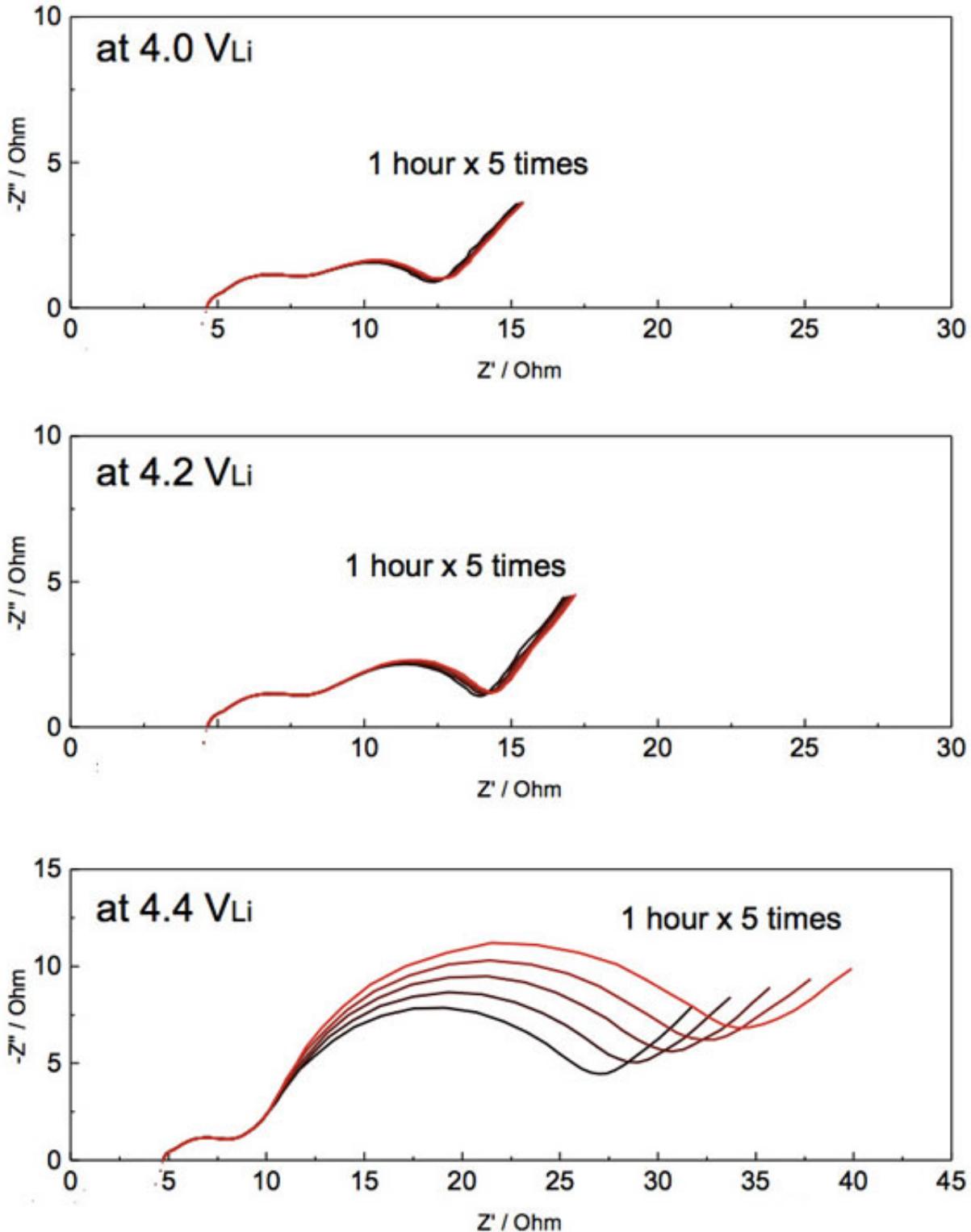
(a) Compress pressure dependence



(b) Ionic conductivity dependence

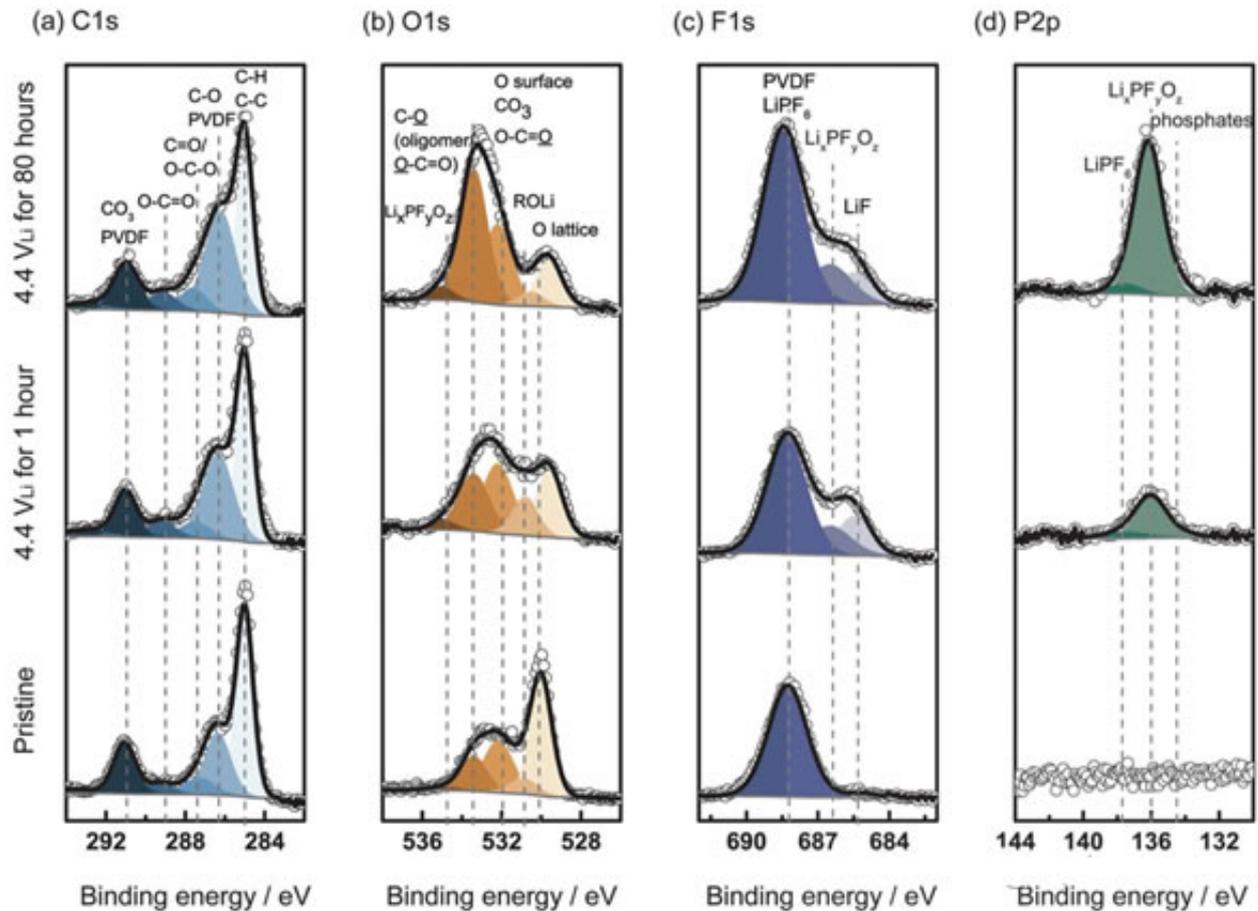


下图为LCO材料在不同的电压下进行浮充后的EIS图谱变化，从图中能够看到当在4.0V电压下进行浮充时，中频区的半圆几乎没有变化，但是当我们把浮充电压提高到4.4V时，LCO材料在中频区的半圆出现了显著的增加，这也意味着LCO在中频区的阻抗出现了明显的增加。而我们都知正极电势越高，则电解液在正极表面越不稳定，特别是在浮充状态下更会加剧正极界面的副反应，因此我们根据上面EIS测试结果可以认为中频区的半圆不但反映的是正极表面的电荷交换阻抗，还反映了正极表面的界面膜阻抗。



为了验证我们上述的猜测，作者采用的XPS工具对在4.4V电压进行浮充不同时间的LCO电极的表面成分进行了分析（结果如下图所示），通过分析C1s的特征峰，我们能够发现C-H/C-C ($E_b=285\text{eV}$), C-O (and/or PVDF) ($E_b=286.3\text{eV}$), C=O/O-C-O ($E_b=287.6\text{eV}$), O=C-O ($E_b=288.8\text{eV}$)和CO₃ (and/or PVDF)成分，而从O1s图中能够看到529 eV处反映LCO中O原子的特征峰随着浮充时间的增加逐渐变弱，由于XPS的穿透厚度仅为5nm左右，因此这也表明随着浮充时间的增加，LCO表面的反应产物的厚度是逐渐增加，但是并没有超过5nm。同时我们也在LCO的表面发现了LiF (685.1eV at F1s)和Li_xPF_yO_z (686.6eV at F1s和 136eV at P2p)这两种典型的电解液分解产物，并且随着浮充时间的增加，这两种分解产物的强度也在逐渐增加，上面众多证据都表明在LCO电极在浮充过程中表面由于电解液的分解，

生成了一层正极 / 电解液界面膜EEI，而这层EEI膜阻抗是LCO电极EIS图谱中频区半圆的重要组成部分。



Ryoichi Tatara的工作表明LCO电极的EIS图谱中高频区的半圆主要反映的是活性物质颗粒之间、活性物质 / 集流体之间的电子接触阻抗，以及LCO颗粒表面的Li⁺的吸附和脱附阻抗，而中频区的半圆则主要反映了Li⁺在电极表面的电荷交换阻抗（如溶剂化 / 去溶剂化）和电解液在LCO表面分解形成的界面膜阻抗，这与我们通常的高频区主要反映界面膜的阻抗，中频区主要反映电荷交换阻抗的传统观点并不相同。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/139139.html>