锂离子在电极界面的动力学特性影响因素

锂离子电池在放电的过程中，Li+从负极石墨中脱出，与溶剂分子结合后形成溶剂化的外壳，在电场的作用下向正极迁移，在正极的表面去溶剂化后嵌入到正极材料之中。提升锂离子电池的倍率性能关键是解决在这一过程中的限制环节，例如Li+在正负极界面的电荷交换过程相对于Li+在电解液中的扩散就属于速度较慢的限制环节，因此对Li+电荷交换的限制因素的深入分析对于提升锂离子电池的倍率性能具有至关重要的影响。

近日，美国陆军研究实验室的T. Richard Jow（第一作者，通讯作者）等人对Li+电荷交换过程的影响因素进行了详细的分析。Li+在电极表面的扩散主要受到两个过程的影响：1）去溶剂化过程；2）穿过SEI膜过程，在多数情况下Li+在SEI膜中的扩散都是限制环节。

我们以充电过程为例，作者认为Li+在负极一侧的反应可以分为以下几步：

1）溶剂化的Li+发生去溶剂化，形成Li+。

2）Li+穿过界面膜。

3）Li+在负极表面的到一个电子形成Li，并嵌入到石墨之中。

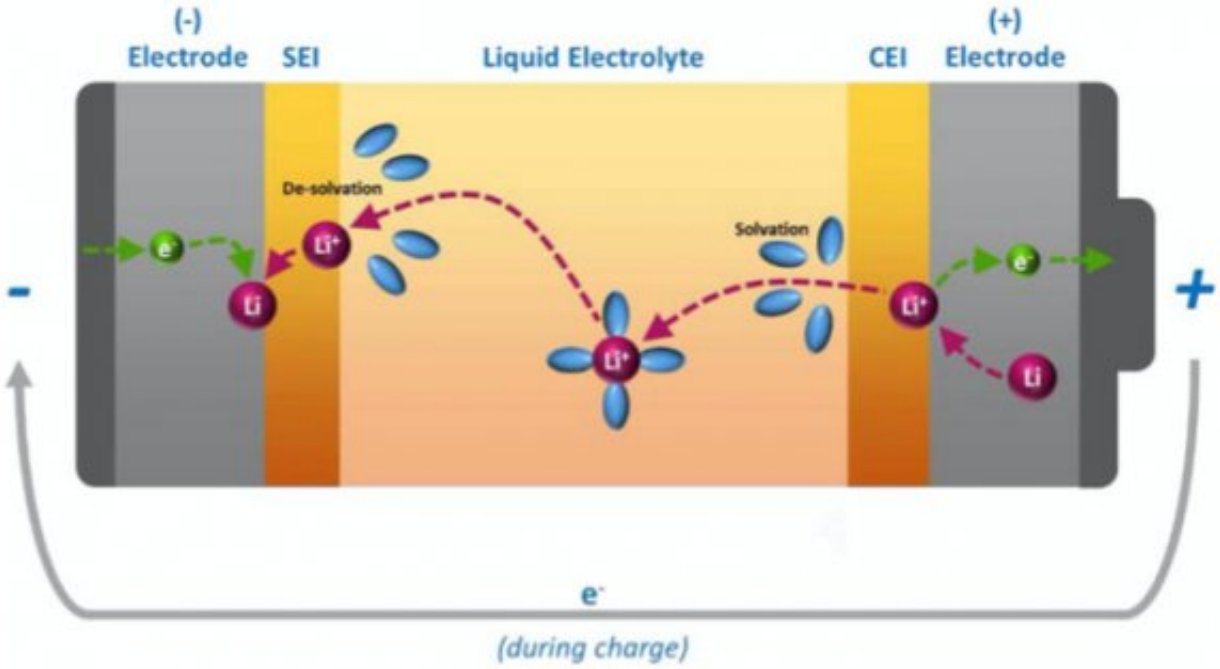
而在正极一侧的反应则分为如下的步骤：

4）Li+从LCO材料中脱出。

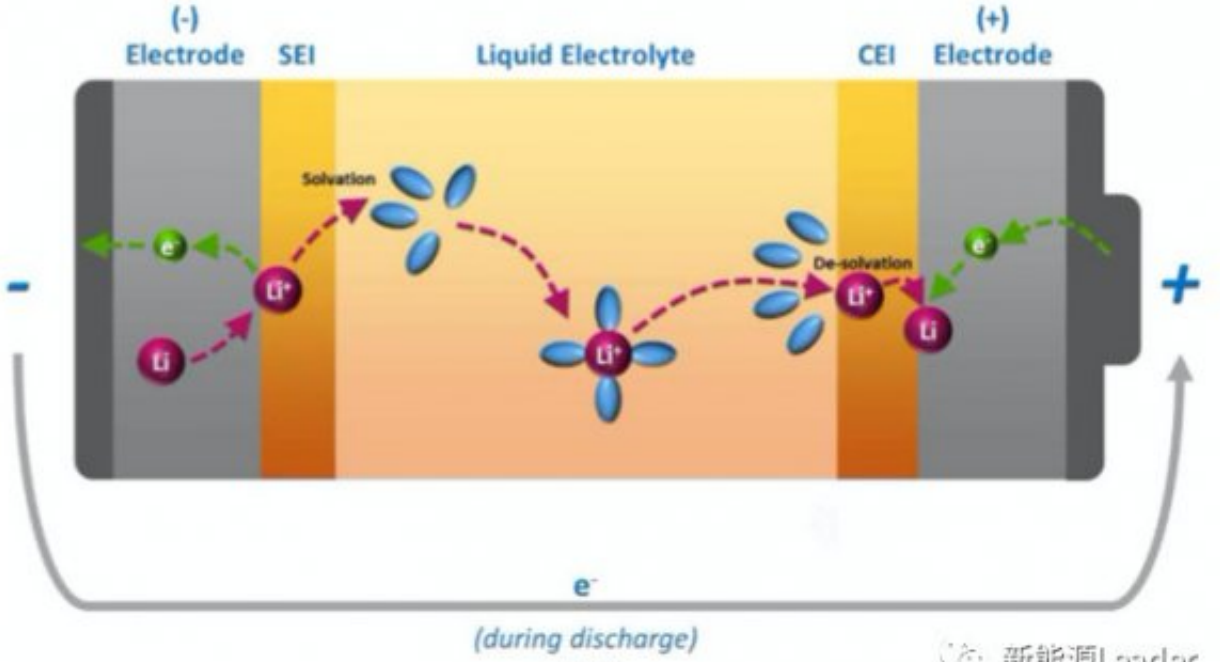
5）Li+穿过正极表面的界面膜。

6）Li+与电解液中的溶剂分子发生溶剂化。

在这些步骤中我们通常认为Li+在负极表面得电子，并嵌入到石墨之中，以及Li+在正极表面脱出的过程是非常迅速的，并非限制环节。而Li+去溶剂化和穿过界面膜的过程是比较慢的，因此容易成为限制环节。当然，Li在正、负极材料体相中的扩散是速度最慢的，是最重要的限制关节，但是Li在正负极材料体相中的扩散并不是本文的关注焦点。



(a)



新能源Leader

(b)

上述的Li+在正负极界面的动力学特性受到温度的影响，因此上述过程的限制环节也会随着温度的变化而改变，例如Wang等人的研究显示在25°C下，Li在电极体相中的扩散是电池倍率性能的限制因素，而在-30°C条件下，SEI膜的阻抗增加了27倍，成为了电池倍率性能的限制因素。

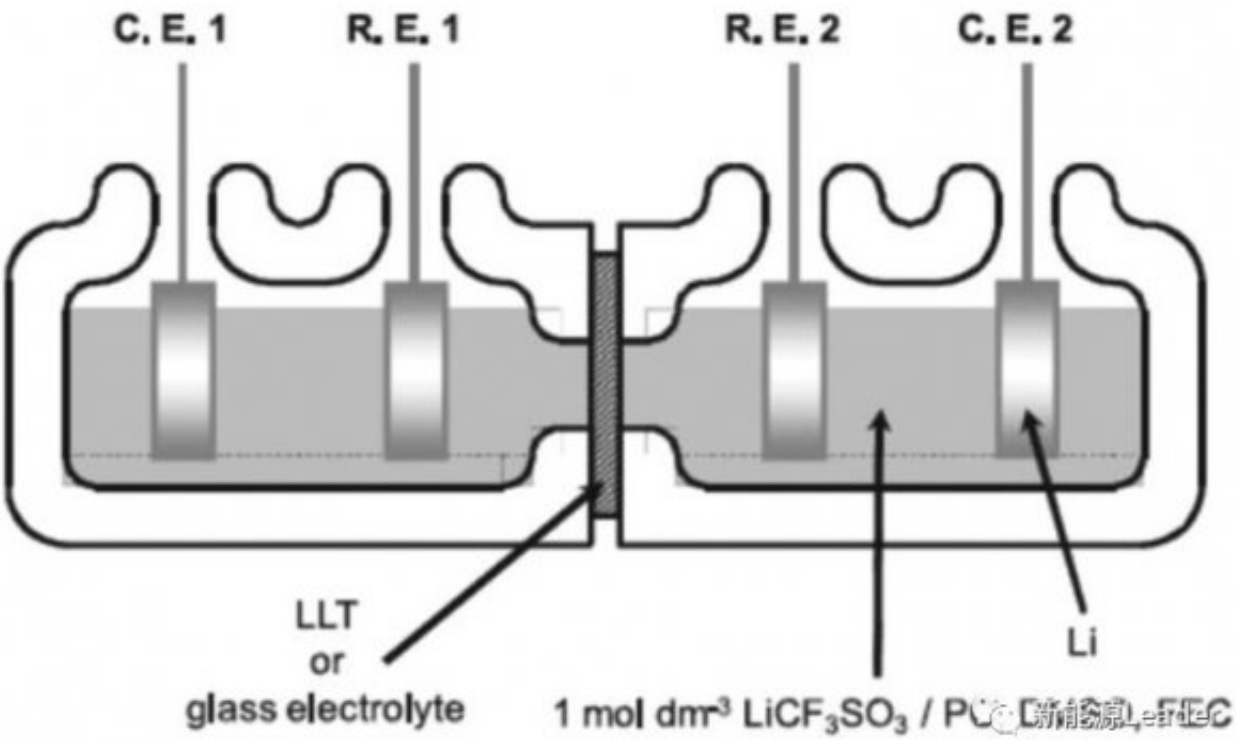
电荷交换阻抗（Rct）包含了Li+的去溶剂化和在SEI膜中的扩散两个过程，Rct与温度之间的关系可以用下式进行表述，其中A0为频率系数，Ea为活化能，R为气体常数，T为绝对温度。其中活化能Ea在发生电荷交换过程中所需要克服的能量壁垒，可以通过log（1/Rct）与1/T曲线的斜率获得。而Rct可以通过交流阻抗测试，并进行拟合的方式获得。

$$\frac{1}{R_{ct}} = A_o e^{-E_a/RT}, \quad [1]$$

是Li+去溶剂化过程，还是Li+在SEI膜中的扩散过程是限制环节，与电极材料、电解液的选择，以及界面特性有着密切的关系。

1.去溶剂化作为限制步骤

为了能够减少其他因素对Li+溶剂化和去溶剂化过程的影响，Abe等人设计了下图所示的测试装置，该装置的左右两侧分别有测试电极和参比电极，中间为Li0.35La0.55TiO3和Li1-xAlxTi2-x(PO4)3固态电解质，两侧分别填充液态电解质，因此在测试过程中Li+在穿过固态电解质的过程中只会发生去溶剂化和溶剂化反应，不会发生其他的反应，因此能够避免其他因素对测量结果的影响。测试表明，1M LiCF3SO3分别在二甲基亚砜（DMSO）、PC和FEC中形成溶液时，Li+在固态电解质表面的电荷交换阻抗活化能分别为69.9kJ/mol、57.3kJ/mol和31.5kJ/mol，这表明在这一体系中去溶剂化过程是限制步骤。



Ishihara以Li4Ti5O12为研究对象，分别测试了1M LiClO4与PC, EC:DMC (1:1 v/o)和DMC构成的溶液中的电荷交换阻抗活化能Ea，在上述的三种溶液中电荷交换阻抗的活化能分别为64、54和37kJ/mol，这表明在这种条件下Li+的去溶剂化是主要的限制过程。

从上面的测试结果不难看出，在不存在SEI膜的条件下，Li+的溶剂化和去溶剂化过程会是Li+在电极界面的主要限制因素。

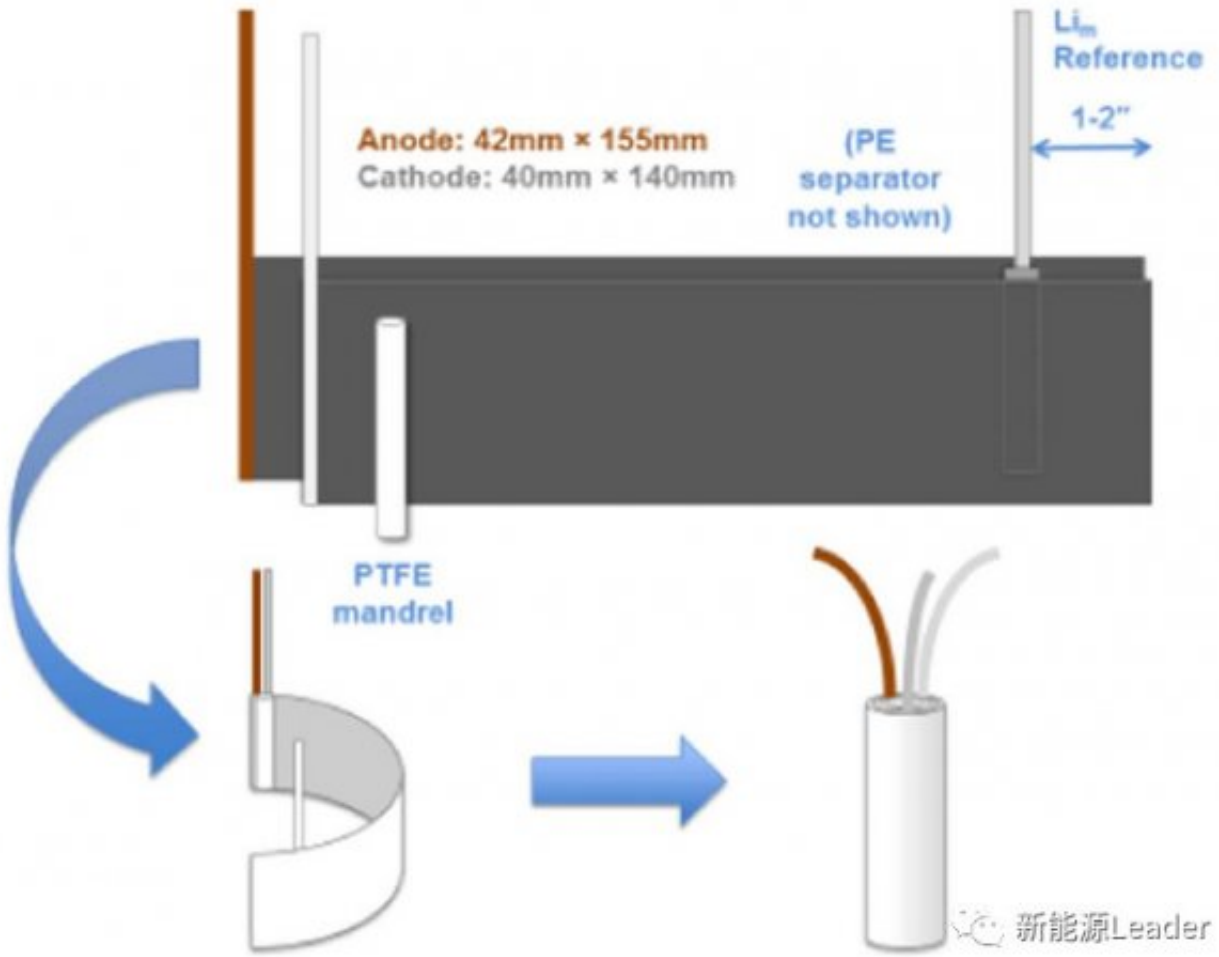
2.Li+在SEI膜中的扩散作为限制步骤

在上面的两个例子中，无论是固态电解质界面，还是LTO的表面都没有传统意义上的SEI膜，而在锂离子电池中，通常由于负极的电势较低，因此会导致电解液在负极表面的分解，生成SEI膜。

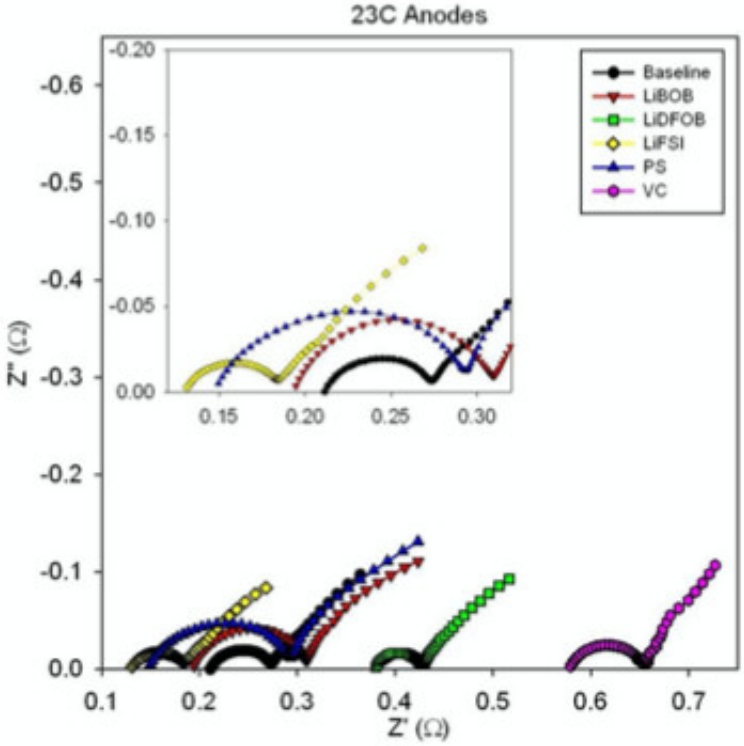
Jow等通过在LFP/石墨全电池中添加一个参比电极的方式，在全电池中同时研究了正极和负极的电荷交换阻抗特点，研究表明负极电荷交换阻抗的活化能为67kJ/mol，而正极的电荷交换阻抗活化能仅为33kJ/mol。由于正负极都在同一电解液中，因此正负极电荷交换阻抗之间的差别并不是Li+溶剂化和去溶剂化过程导致的。而石墨负极表面的SEI膜

使得石墨负极与LFP正极的界面特性产生了明显的区别，虽然正极表面也可能会存在界面膜，但是由于LFP电位较低，因此LFP正极表面的界面膜厚度相对有限，因此正负极之间电荷交换阻抗的差异主要是受到负极表面的SEI膜的影响。

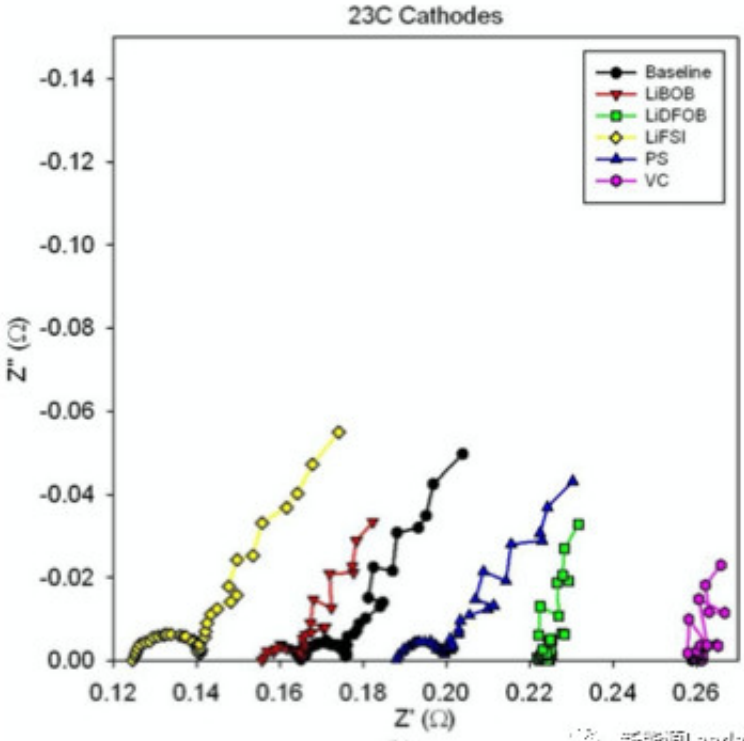
由于正负极的界面膜的成分和结构受到电解液添加剂的影响，因此电解液添加剂也会对电荷交换阻抗产生影响，Jones等人的研究了在1.0
MLiPF6的EC:EMC:MP电解液中分别添加不同的添加剂对NCA/石墨体系电池电荷交换阻抗的影响。



在向上述的电解液中分别添加LiBOB、VC、PS和liDFOB、LiFSI等添加剂后，分别测试了电池的阻抗特性。下图展示了在电解液中添加不同添加剂后的电池在23°C下的交流阻抗图谱，电池的电压为4.07V。从图中能够看到，在这一温度下无论是正极，还是负极，其表征电荷交换阻抗的半圆都比较小，但是负极的电荷交换阻抗要比正极大3倍。



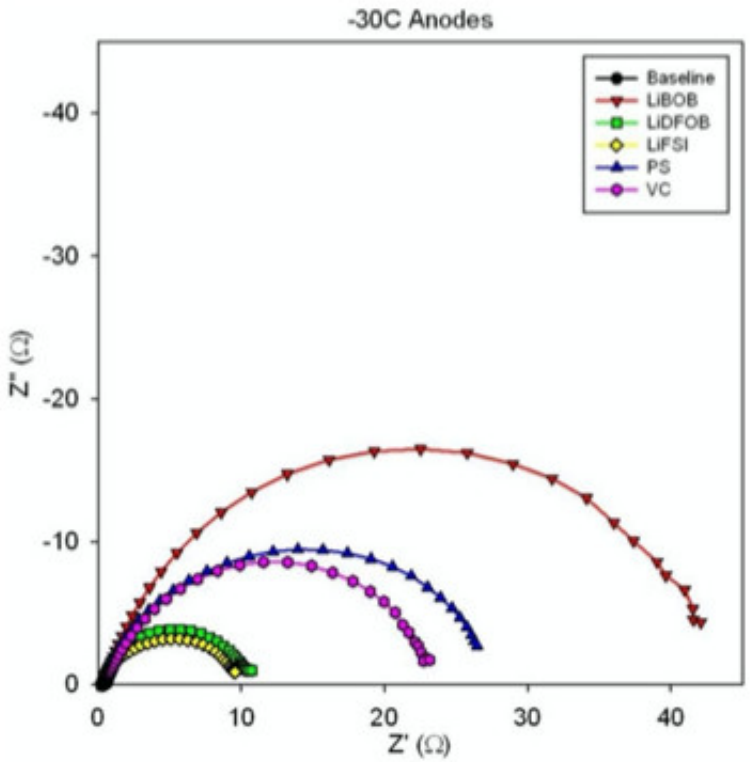
(a)



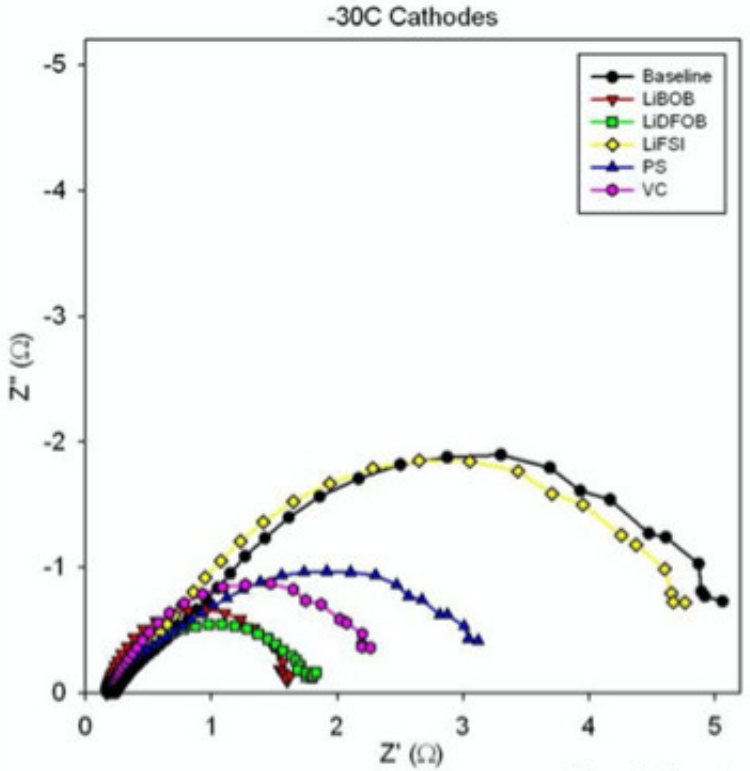
(b)

新能源Leader

温度对于Li+动力学特性具有重要的影响，下图为上述的电池在-30℃下正负极的交流阻抗图谱，从图中能够看到在这一温度条件下负极的电荷交换阻抗值要远远高于正极，表明此时电池的阻抗主要受到负极的影响。从下图a可以看到LiDFOB和LiFSI在负极表面形成的SEI膜的阻抗特性与空白对照电解液基本相同，但是VC、LiBOB和PS则会在负极表面形成阻抗更大的SEI膜。而在正极表面VC、LiBOB、LiDFOB和PS添加剂在正极形成的界面膜（CEI）的阻抗则要明显的低于空白对照组。



(a)



(b)

作者根据不同温度下电池的交流阻抗数据，采用等效电路进行了拟合获得了电荷交换阻抗Rct数据，并绘制了1/Rct和1000/T之间的曲线，用以计算Rct的活化能参数（如下表所示）。采用不同电解液添加剂的电池的正负极的电荷交换阻抗的活化能如下表所示。

根据测试数据可以发现，LiFSI的加入会使得负极表面的电荷交换阻抗Rct相比于对照组明显降低，而负极的电荷交

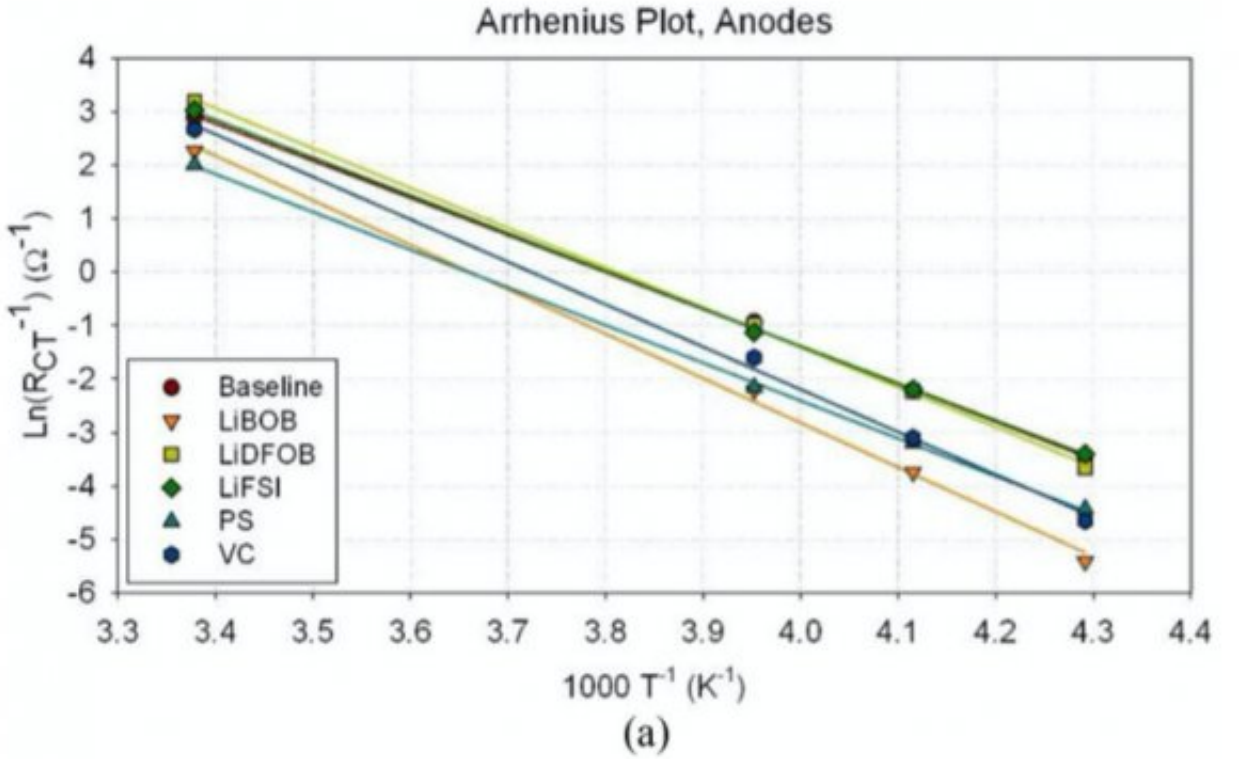
换阻抗的活化能与对照组接近，在正极一侧，LiFSI也使得正极的电荷交换阻抗出现了一定程度的降低，同时正极电荷交换阻抗的活化能也要明显低于对照组。不同的电解液添加剂在正负极造成的影响也各不相同，例如LiBOB能够在正极有效的降低Rct和活化能Ea，但是却会在负极导致更高的Rct和活化能。

作者认为上述添加剂的添加量比较低，因此对于溶液结构不会产生显著的影响，但是由于添加剂会在正负极界面产生不同的分解反应，因此会对正负极的界面膜产生影响，因此上面我们观察到的添加剂对于电荷交换阻抗的影响应该主要是受到SEI膜的影响。

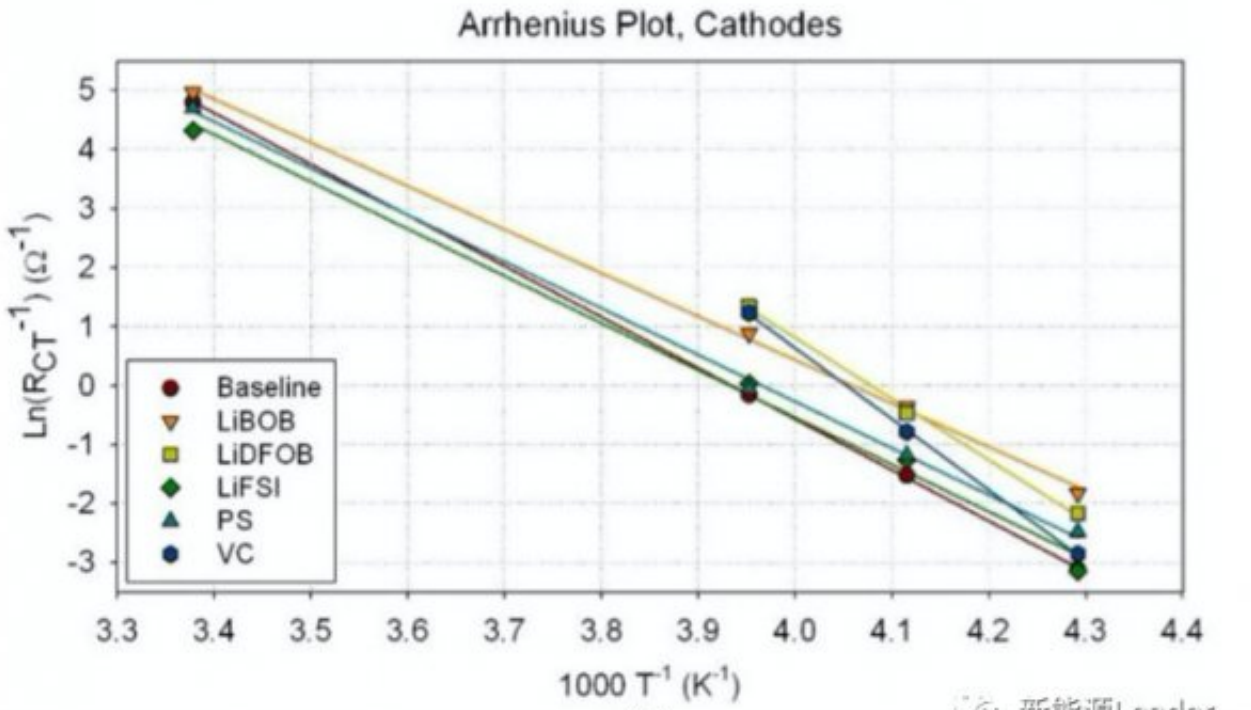
Table I. Activation energy of Li^+ charge transfer at the graphite anode/electrolyte interface and the NCA cathode/electrolyte interface.

	E_a, kJ mol^{-1}	
Electrolyte	At Graphite Anode	At NCA Cathode
Baseline	57.7	71.8
+ 2% VC	66.1	100.0
+ 0.1 M LiBOB	69.1	61.2
+ 0.1 M LiDFOB	61.9	85.9
+ 2% PS	58.7	65.7
+ 0.1 M LiFSI	58.7	6[illegible]4

新能源Leader



(a)



(b)

新能源Leader

T. Richard Jow的研究表明在绝大多数的情况下，Li+在SEI膜中的扩散都是限制环节，只有在一些没有SEI膜的电解表面，例如钛酸锂表面和磷酸铁锂表面，Li+的去溶剂化过程才会成为限制环节。由于电解液添加剂会影响SEI膜的结构和成分，因此会对Li+在SEI膜中的扩散行为产生显著的影响，进而影响电池的电荷交换阻抗。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/149588.html