

文章编号: 1000-324X(2007)03-0442-05

层状锂钴镍锰氧化物交流阻抗谱的研究

陈玉红, 唐致远, 贺艳兵

(天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘要: 用交流阻抗法研究了锂离子电池结构、充电状态以及温度对层状锂钴镍锰氧化物反应动力学的影响。结果表明: 与未卷绕的 2032 电池相比, 卷绕的 18650 电池在高频出现了感抗。根据不同电位下的阻抗谱可以推断层状锂钴镍锰氧化物的脱锂过程分为三个阶段, 2.0~2.7V 为克服晶格结构作用力阶段, 2.7~3.65V 为锂离子多层钝化膜的形成过程, 3.65~4.25V 为多层钝化膜与溶液界面的双电层形成过程。温度的升高加快了电荷传递速度和锂离子扩散速度, 计算得到电荷传递活化能和锂离子扩散活化能分别为 20.48、48.67kJ/mol, 且后者是电化学反应的控制步骤。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 锂钴镍锰氧化物; 交流阻抗

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A

Electrochemical Impedance Spectroscopy of Layer Lithium Cobalt Nickel Manganese Oxide

CHEN Yu-Hong, TANG Zhi-Yuan, HE Yan-Bing

(Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied to study the reaction kinetics of layer lithium cobalt nickel manganese oxide material. Effects of the battery structure, charge depth and temperature on the layer lithium cobalt nickel manganese oxide cathode electrodes were tested by EIS. The results show that the inductance appears in the 18650 winding cells while not in 2032 cells. The whole process consists of overcoming structure force period of oxygen layers crystal lattice in the range of 2.0–2.7V, lithium-ion membranes forming period in the range of 2.7–3.65V and interface electrical double layer forming period in the range of 3.65–4.25V. The charge transfer rate and Li-ion diffuse rate are improved with temperature increasing. The charge transfer and lithium ion diffusion activation energies are 20.48kJ/mol and 48.67kJ/mol respectively, so the lithium ion diffusion process is the control process of the whole electrochemical reaction.

Key words lithium-ion batteries; cathode materials; lithium cobalt nickel manganese oxide; electrochemical impedance spectroscopy

1 引言

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。材料的充放电容量、循环稳定性等重要性能均与 Li^+ 的脱出和嵌入过程密切相关。因此研究正负极活性物质的脱嵌过程

一直是锂离子电池材料研究的热门课题^[1,2]。用交流阻抗法研究锂离子嵌入薄膜电极始于 20 世纪 80 年代, 经过科学工作者的不懈追求与探索, 先后产生了 Randles 电路, 修正的 Randles 模型, 修正的 Voigt-FMG 等效电路模型^[3-5]。目前, 交流阻抗方

收稿日期: 2006-06-28, 收到修改稿日期: 2006-08-22

基金项目: 国家自然科学基金 (20273047); 教育部博士点基金 (20020056045)

作者简介: 陈玉红 (1976-), 女, 博士研究生。通讯联系人: 唐致远, 教授。E-mail: zytang@tju.edu.cn

法在研究锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的嵌脱机理方面已取得了一定的成绩^[6].

近年来, 具有层状结构的镍钴锰三元正极材料以其材料的理论容量为 $278\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 实际容量达 $160\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 安全性能优于 LiCoO_2 而备受人们的关注^[7,8], 若该材料的倍率放电特性优良, 无疑具有很好的应用前景. 因此研究材料中的锂离子传递行为, 探讨影响因素及机理具有重要的意义. 锂离子的嵌脱反应机理与电池的结构、充电状态, 使用温度密切相关. 因此本工作用交流阻抗技术研究了锂离子电池结构以及充电状态、测试温度对电荷传递系数、锂离子扩散速度的影响.

2 实验部分

2.1 电池的装配

(1) 模拟电池的装配

正极制备按 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: 乙炔黑: 聚偏氟乙烯 (PVDF)=87:8:5 配比溶于有机溶剂氮-甲基吡咯烷酮 (NMP), 经涂布、压制成正极极片; 负极制备按石墨: 羧甲基纤维素钠 (CMC): 聚苯乙烯丁橡胶 (SBR)=90:3:7 配比溶于水, 经涂布、压制成负极极片. 用 $\phi=10\text{mm}$ 铣切正负极片, 经 120°C 真空干燥 12h 备用, 正极极片的活性物质为 0.02g , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的比表面积为 $0.83\text{m}^2/\text{g}$, 由电极中活性物质重量乘以比表面积计算得到电极面积为 166cm^2 . 然后在相对湿度 $<1\%$ 的真空手套箱内装成 2032 型扣式模拟电池, 负极为石墨, 隔膜为美国的 Celgard 2300 聚丙烯膜, 电解液为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}(1:1:1 \text{ 质量比})$ 的混合溶液.

(2) 实际电池的装配

将上述制备的正、负极片与隔膜 (Celgard 2300) 卷绕在一起制成电池芯, 在手套箱中组成圆柱型锂离子电池 (型号: 18650, 设计容量: 1800mAh), 正极活性物质为 11.36g , 计算得电极面积为 $1.37\times 10^5\text{cm}^2$.

2.2 电池测试

将 18650 型实际电池在广州擎天 BS9300 系列二次电池检测装置上进行 0.5C 恒流限压、恒压限流充放电测试, 将 2032 扣式电池在 PCBT-138-32D 型程控电池测试仪上以 20mA/g 的电流进行恒流限压、恒压限流充放电测试, 充放电电压范围均在 $2.75\sim 4.3\text{V}$ 之间.

将 2032 型模拟电池和 18650 型实际电池的负极为对电极和参比电极, 正极为研究电极, 用电化

学工作站 (GAMRY INSTRUMENTS) 进行交流阻抗测试, 响应信号 5mV , 频率范围为 $5\text{mHz}\sim 100\text{kHz}$.

3 结果和讨论

3.1 电池结构的影响

图 1 所示为 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极在 18°C 下测试的交流阻抗图谱及其等效电路 (测量电位 4.15V vs 负极), 图 1(a)、1(b) 分别为 2032 型模拟电池、18650 型电池充电 3 个循环至荷满电状态正极的交流阻抗图谱. 图 1(a) 的交流阻抗谱由三部分组成, 高频半圆的产生是因为锂钴镍锰氧化物复合电极表面充电, 以及颗粒间的接触阻抗和锂离子通过钝化膜的阻抗; 中频半圆代表了锂钴镍锰氧化物的法拉第充电过程和界面容抗; 低频区部分, 近 45° 的直线是由锂离子在固体颗粒中的扩散^[9,10] 引起的. 其交流阻抗谱图可用图 1(c) 中的等效电路进行拟合, 拟合结果见图 1(a), 得到 R_s 为 9.36Ω , R_f 为 28.64Ω , R_{ct} 为 83.70Ω .

图 1(b) 的交流阻抗图谱由四部分组成, 第四象限高频部分的曲线由 18650 型电池的感抗引起, 高频区较小的压缩半圆对应电极材料钝化膜阻抗和接触阻抗; 中频区较大压缩半圆为电荷传递阻抗和界面电容; 低频区近 45° 的直线对应锂离子扩散阻抗. 对比 2032 型电池的阻抗图谱可知高频的感抗主要是因为 18650 型电池的电池芯是由正极、隔膜、负极卷绕所致. 图 1(b) 的交流阻抗图谱可用图 1(d) 的等效电路拟合, 拟合得到 R_s 为 0.05Ω , R_f 为 0.009Ω , R_{ct} 为 0.023Ω , 感抗为 $3\times 10^{-4}\text{H}$. 为了消除感抗的影响, 后面测试均采用 2032 型电池测试.

用公式 (1) 可计算交换电流密度, 式 (1) 中 i_0 是交换电流, R 是气体常数, n 为转移电子数 ($n=1$), T 和 F 分别为温度和法拉第常数, S 是电极面积, 18650 型电池的电极面积为 $1.37\times 10^5\text{cm}^2$, 2032 型电池的电极面积为 166cm^2 ^[5,10]. 用式 (2) 可计算出锂离子扩散系数 D ^[5,10], 式 (2) 中 D 为锂离子扩散系数, σ_w 为 Warburg 系数 (由 $-Z''\sim \omega^{-1/2}$ 作图的直线斜率求得, 其中角频率 $\omega=2\pi f$, f 为频率), V_m 为氧化物的摩尔体积 (根据 XRD 所测晶格常数求得为 20.25cm^3), x 为氧化物中锂离子嵌入度, E 为相对应的平衡电位, dE/dx 由库仑滴定曲线中 x 处的斜率求得, 此值为 0.84V/mol . 由式 (1)、(2) 计算得到循环 3 周后的 2032 型电池的阴极电荷交换电流密度为 $1.80\times 10^{-6}\text{A/cm}^2$, 锂离子的扩散系数为 $1.36\times 10^{-16}\text{cm}^2/\text{s}$; 18650 型电池阴极电荷交换

电流密度为 $7.45 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 锂离子的扩散系数为 $3.39 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. 由此可见电池的结构对阴极锂离子的扩散系数、电荷传递速度都有显著的影响, 18650 型电池内阴极锂离子的扩散速度和电荷传递速度都比较快, 故同种材料组成的 18650 型电池的充放电比容量和循环性能要优于 2032 型模拟电池.

$$j_0 = \frac{i_0}{S} = \frac{RT}{nFR_{ct}S} \quad (1)$$

$$D = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_m}{FS\sigma_w} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right) \right]^2 \quad (2)$$

3.2 电位的影响

图 2 所示为不同电位下层状锂钴镍锰氧化物的脱锂交流阻抗图谱. 由图 2 可见从 2.0~4.25V 的

谱图逐渐发生变化. 脱锂过程根据电位不同而划分为三个不同的阶段. 从 2.0~2.7V 为第一阶段 (见图 2(a)), 只在高频部分呈现出圆弧的一部分, 而在低频部分则无法测量到; 随着电位的增加, 阻抗值减小, 这可能不是平常所说的化学反应阻抗, 而是锂离子在六方晶格中脱出时所克服的结构作用力. 这是由于充电时, 锂离子引入系统之外, 则层状岩盐结构体系由于负电性较大的氧层彼此相邻, 而电子密度的氧层间的静电斥力大于化学键, 因此结构向 CdCl_2 结构不可逆转化. 这种结构转变, 导致锂离子脱出时克服的结构作用力急剧增大, 并且电位越低, 所要克服的结构作用力越大^[11,13]. 从 2.7V 开

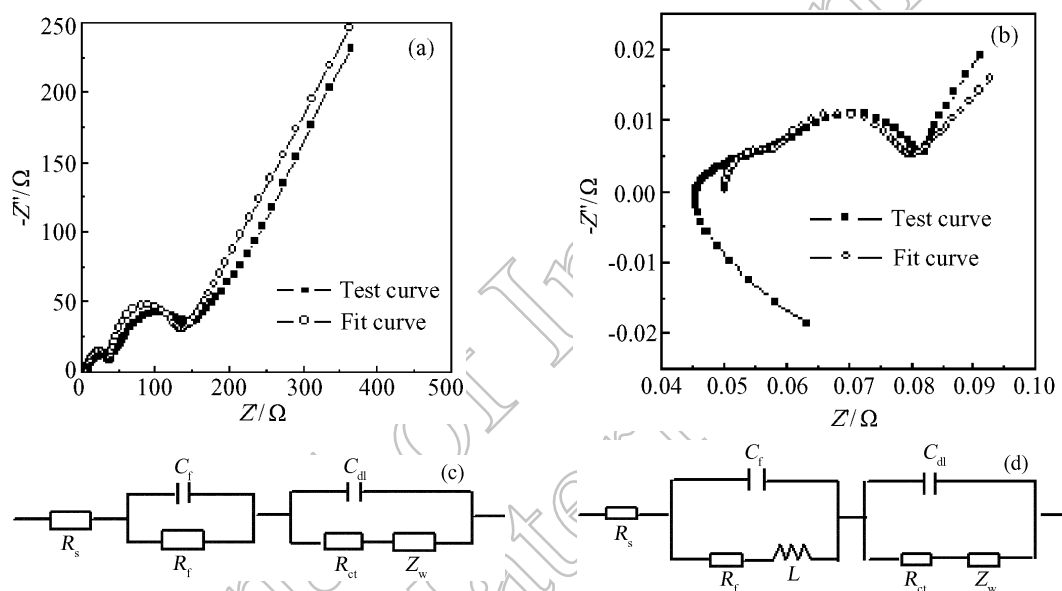


图 1 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极的交流阻抗图谱及其等效电路

Fig. 1 Nyquist curves and equivalent circuit of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes

(a) 2032 cells full charge; (b) 18650 cells full charge; (c) Equivalent circuit of Fig. 1(a); (d) Equivalent circuit of Fig. 1(b); R_s : electrolyte resistance; R_f : surfaces film resistance; R_{ct} : charge transfer resistance at the surface film-active material interface; C_f : surface films capacitance; C_{dl} : interface capacitance at the surface film-active material; Z_w : warburg impedance; L : inductance impedance

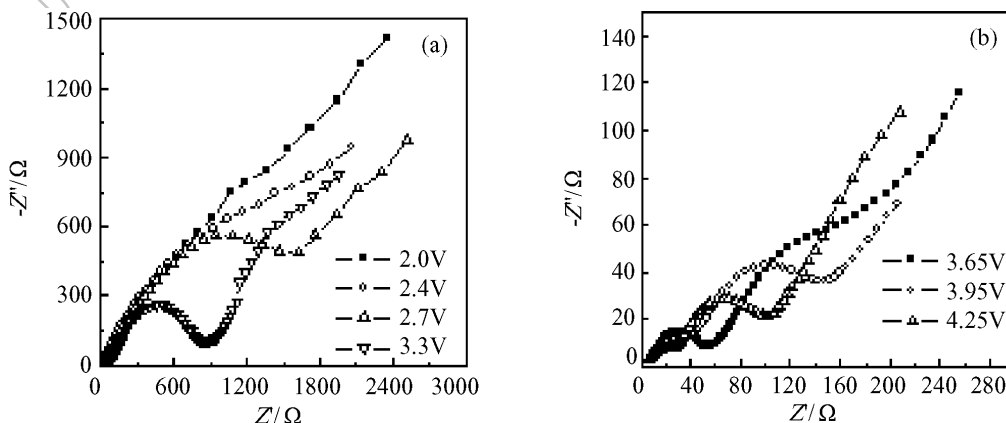


图 2 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极在不同电位下的交流阻抗图谱

Fig. 2 Nyquist curves of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes at different voltages

始到充放电平台区之前为锂多层钝化膜的形成过程, 即非充放电平台区 (图 2 (a), 2(b)), 随着电位增大, 钝化膜电阻开始减小, 直到充电至 3.65V 形成比较稳定的钝化膜电阻, 其后不再有明显的变化. 从进入平台区开始为双电层的形成阶段 (见图 2(b)), 随着电位的逐渐增加, 交流阻抗谱图发生了比较明显的变化, 首先在高频区有一个小半圆, 然后在中频区有一个较大的半圆, 在低频区还出现一段扩散区. 在较低电位下 (3.80V 以下), 中频区半圆与低频扩散难以区分^[6,11], 这和 Aurbach 等的实验结果是一致的^[13].

由图 2 还可见在 3.65~4.25V 的电压范围内, 高频区的半圆变化不明显, 说明多层钝化膜电阻不因电位的改变而发生较大的变化, 即锂多层钝化膜一旦形成就比较稳定, 不会再因电位的变化发生其它的反应; 中频区的半圆随着电位的升高, 半径逐渐减小, 界面电荷传递阻抗减小, 电荷传递速度加快, 同时由式 (2) 计算得到锂离子扩散系数随着电位的增大而逐渐增大, 锂离子扩散速度加快. 其原因一方面是由于随着充电状态的提高, 正极材料的导电性提高, 另一方面随着锂离子在正极中的迁出, 锂离子之间的静电排斥作用减小, 晶格膨胀, 锂离子的扩散速度加快^[14].

3.3 温度的影响

图 3 为不同温度下 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极的交流阻抗测试结果 (测量电位 4.15V vs 负极). 采用图 1(a) 的等效电路进行数值拟合求得电荷传递电阻 R_{ct} , 由式 (1) 计算交换电流密度 j_0 , 其结果见表 1. 由表 1 可见 18°C 时 j_0 为 $1.80 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 随着温度升高, R_{ct} 减小, j_0 增大, 65°C 时 j_0 增大到 $5.66 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 提高了 3 倍以上. 这说明, 温度升高使电荷传递速率加快, 可逆性提高, 电极反应更易于进行. 图 4 是在一定平衡电位下研究温

度对电荷传递的影响, 交换电流密度 j_0 与标准速率常数 k 成正比, 因此电荷传递表观活化能可由 $\lg j_0$ 代替 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图求得^[11], 其结果见图 4. 由直线斜率求得电荷传递活化能为 20.48 kJ/mol.

表 1 等效电路拟合的各元件参数

Table 1 Values obtained for simulation of the elements in equivalent circuits

Temperature /°C	R_{ct} /Ω	j_0 / $10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	σ_w	D / $10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
18	83.71	1.80	64.09	1.36
25	72.15	2.12	42.82	3.06
35	60.95	2.62	33.57	4.96
45	47.31	3.48	25.19	8.84
55	36.11	4.70	18.53	16.36
65	30.93	5.66	15.21	24.28

由公式 (2) 计算得到锂离子扩散系数 (见表 1). 由表 1 可见 18°C 时 D 为 $1.36 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 随着温度升高, D 也逐渐提高, 65°C 时增至 $2.43 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 表明升高温度也有利于提高锂离子扩散速率. 扩散系数是离子扩散速率的一个度量, 具有 Arrhenius 形式^[15], 因此由 $\lg D$ 对 $1/T$ 作图的直线斜率可求得锂离子扩散活化能为 48.61 kJ/mol. 由上面结果可以看出: 温度升高, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的电荷传递速率与锂离子扩散速率都增加, 锂离子扩散活化能比电荷传递活化能大一倍多, 表明锂离子扩散步骤是其化学反应控制步骤. 温度对锂离子扩散的影响大于其对电荷传递的影响, 温度升高, 锂离子的扩散变得容易, 从而显著改善其放电容量与倍率放电特性. 电化学反应比较缓慢可能与 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的结构和层状结构中金属离子的电子组态有关.

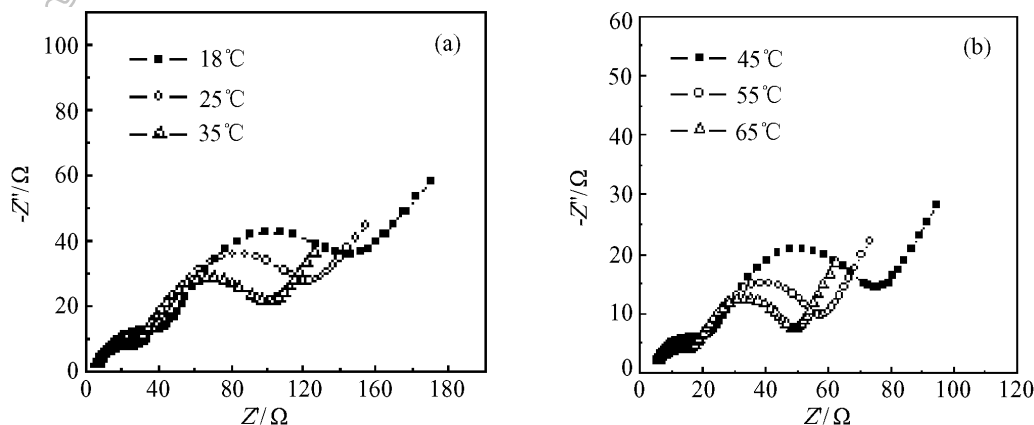


图 3 不同温度下 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极的 Nyquist 图

Fig. 3 Nyquist curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes at different temperatures

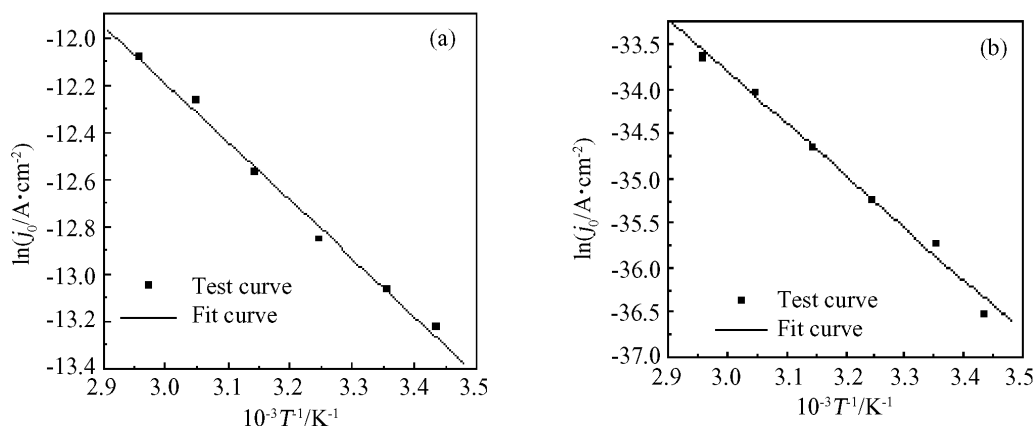


图 4 $\ln j_0-1/T$ (a) 和 $\ln D-1/T$ (b) 关系图
Fig. 4 Plots of $\ln j_0-1/T$ (a) and $\ln D-1/T$ (b)

4 结论

1. 与未卷绕的 2032 电池相比, 卷绕的 18650 电池阻抗图谱出现了感抗。

2. 据脱锂电位的不同可以把脱锂过程分为三个阶段: 2.0~2.7V 为锂离子脱出时克服晶格结构作用力阶段; 2.70~3.65V 为锂离子多层钝化膜的形成过程; 3.65~4.25V 为锂离子多层钝化膜与溶液界面双电层的形成过程。

3. 升高温度有利于电荷传递和锂离子扩散, 且后者是其电化学反应的控制步骤。

参考文献

- [1] Barker J, Phneburg P, Koksang R, et al. *Electrochim. Acta*, 1996, **41** (15): 2481-2488.
- [2] 唐致远, 薛建军, 李建刚, 等. 物理化学学报, 2001, **17** (6): 526-530.
- [3] Ho C, Raistrick I D, Huggins R A. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127** (2): 343-350.
- [4] Barra C, Diard J P, Montella C. *Electrochim. Acta*, 1984, **29** (2): 239-246.
- [5] Dokko K, Mohamedi M, Fujita Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (5): A422-A426.
- [6] 吕东生, 李伟善. 化学学报, 2003, **61** (2): 225-229.
- [7] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J Power Sources*, 2003, **119-121**: 171-174.
- [8] 李建刚, 万春荣, 杨冬平, 等 (LI Jian-Gang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (6): 1298-1306.
- [9] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002. 146-150.
- [10] 李建刚, 万春荣, 杨冬平, 等. 无机化学学报, 2003, **19** (11): 1030-1034.
- [11] 刘烈伟, 赵新强, 聂进. 华中科技大学学报 (自然科学版), 2002, **30** (5): 108-110.
- [12] 郭炳焜, 徐徽, 王先友, 等. 锂离子电池. 长沙: 中南大学出版社, 2003. 57-58.
- [13] Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147** (4): 1322-1331.
- [14] Corce F, Nobili F, Deptula A. *Electrochim. Commun.*, 1999, **1** (12): 605-608.
- [15] 查全性. 电极过程动力学导论. 北京: 科学出版社, 2002. 84-85.