

基于零维碳纳米材料模型的SEI膜 阻抗计算

杜睿祺

PB17030814

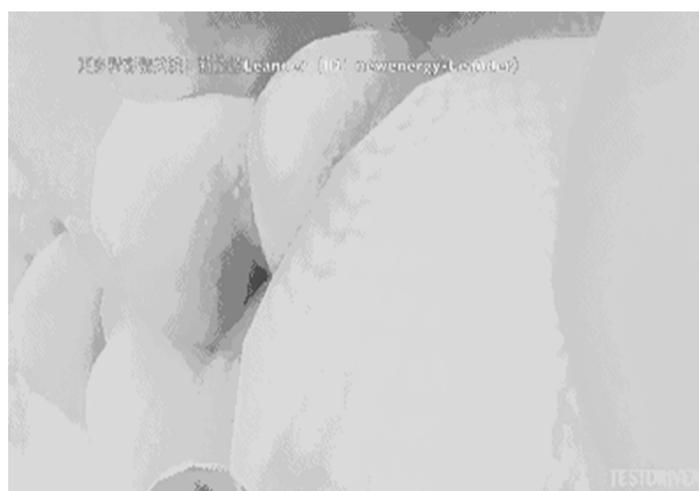
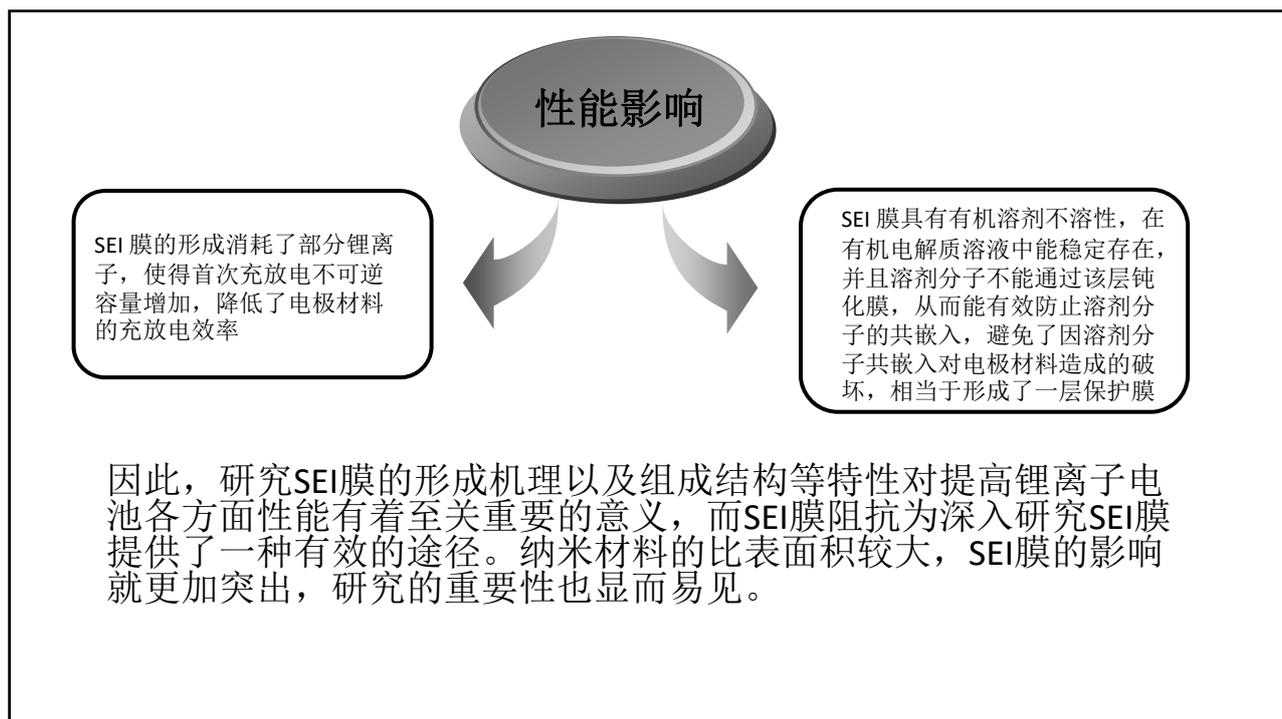
材料科学与工程系

指导教师：余庆选

研究背景

什么是SEI膜：

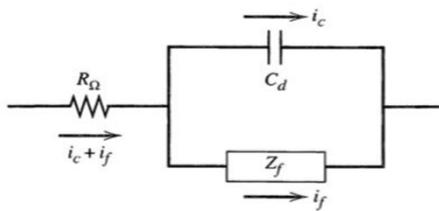
在锂离子电池首次充放电过程中,电极材料与电解液在固液相界面上发生反应,形成一层覆盖于电极材料表面的钝化层。这种钝化层是一种界面层,具有固体电解质的特征,是**电子绝缘体却是锂离子的导体**,锂离子可以经过该钝化层嵌入和脱出,因此这层钝化膜被称为“固体电解质界面膜”(solid electrolyte interface)。



锂离子电池工作原理：充电时 Li^+ 从正极材料脱离，穿过隔膜，嵌插进负极碳材料（石墨）的层与层间，再得电子形成 LiC_6

SEI膜阻抗测试原理

- EIS: 电化学阻抗谱图
- 电阻: 电路中的直流电所遇到的阻碍 (用R表示)。
- 阻抗: 电路中的交流电所遇到的阻碍, 会随交流电的频率变化 (用Z表示)。
- 等效电路原理: 锂离子电池的充放电过程非常复杂, 涉及如下过程: 离子在溶液中的迁移, 离子在溶液中的扩散, 离子在表面膜中的迁移, 离子在活性物质的表面传递和内部扩散。给电化学系统施加一个频率不同的小振幅的交流正弦电势波, 随着输入频率的变化, 上述每一个过程所反馈的电流信号都会接近于某一种电学元件所反馈的电流信号。利用这一特点, 可以将一个电化学系统中的过程等效为如下图所示的一个交流电路。



内阻 R_{Ω} : 电解液和电极的内阻。

双电层电容 C_d : 电解液非活性离子的迁移

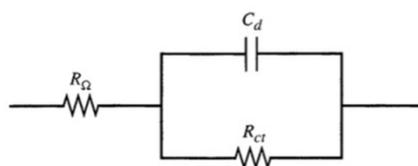
法拉第阻抗 Z_f : 源自电解液中的活性离子, 有氧化还原反应发生, 有电荷转移。



$$Z_f = R_{ct} + Z_w$$

电荷转移电阻 R_{ct}

物质转移电阻 Z_w (即氧化还原过程)



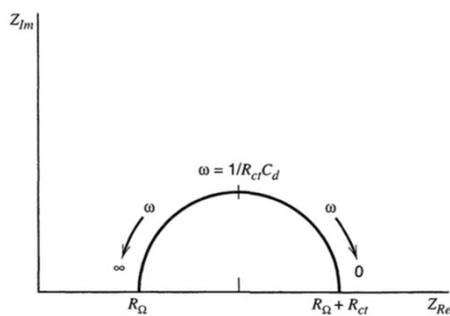
当 ω 很大时（高频），由于变化的时间周期太短，以至于物质转移来不及发生，也就是 Z_ω 消失，电路简化为如图所示。 R_{ct} 本质上还是电阻，因此我们仍然可以用计算电阻的公式来计算它。

$$Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im}$$

实部和虚部的关系为：

$$(Z_{Re} - R_\Omega - \frac{R_{ct}}{2})^2 + Z_{Im}^2 = (\frac{R_{ct}}{2})^2$$

(此处省略解交流电路的过程，参考电磁学与电动力学上册第九章)



这一结果对应着Nyquist图的高频段图线，如下图所示，由半圆的半径即可求出 R_{ct} 的电阻值。



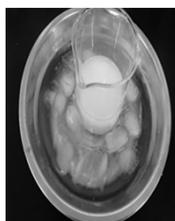
而实际上我们想测得的 R_{SEI} 与 R_{ct} 本质上很类似，图线也是半圆形，等效电路如下图所示，只不过 R_{SEI} 对应频段的频率比 R_{ct} 还要高。

零维碳纳米材料合成

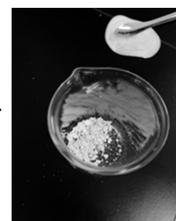


间苯二酚+甲醛
(水和乙醇混合溶液)

超声波处理



分离

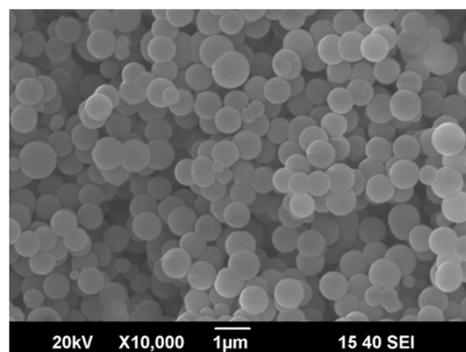
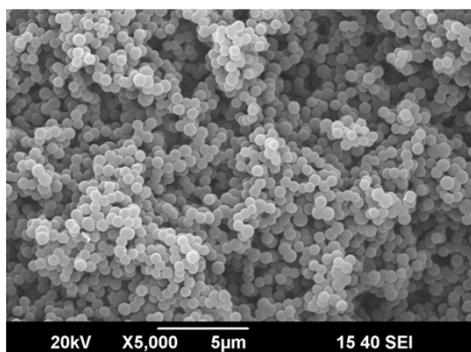


碳化 (900°C)

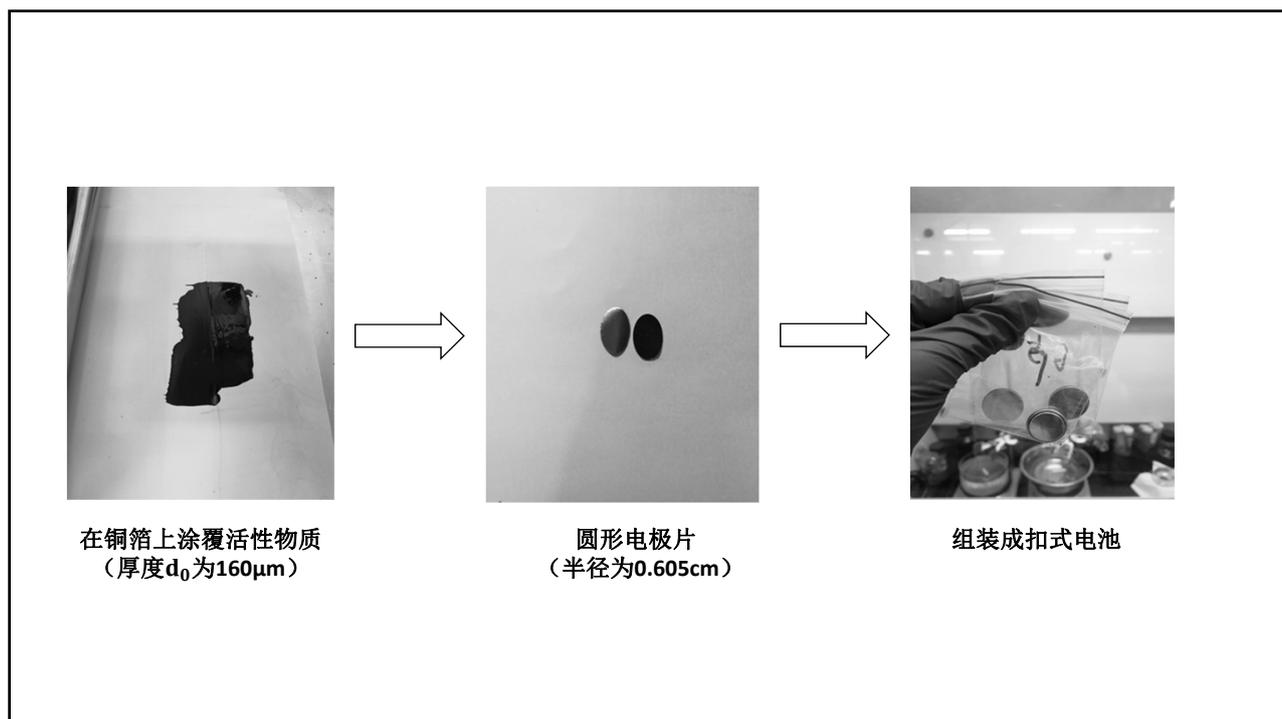


碳气凝胶微球
(Carbon Aerogel Sphere)

SEM表征



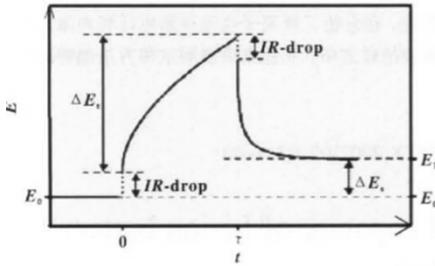
表征结果显示得到了大小较为均匀的碳纳米球，直径约为700nm



SEI膜阻抗理论计算

分析：由上述的EIS测定方法可知，我们试图计算的阻抗实际上就是SEI膜对 Li^+ 的阻碍作用。而要想计算这一物理量，首先要知道 Li^+ 的电导率，离子电导率可以通过离子扩散系数间接求得。尽管用上述的EIS的低频数据也可以推导得到，然而误差较大，我们还可以用另一种电化学中常用的恒电流间歇滴定法（GITT）进行测定。

GITT法原理简述:



由Fick第二定律（非稳态扩散）推导得:

$$D_{Li^+} = \frac{4}{\pi t} \left(\frac{m_B V_m}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

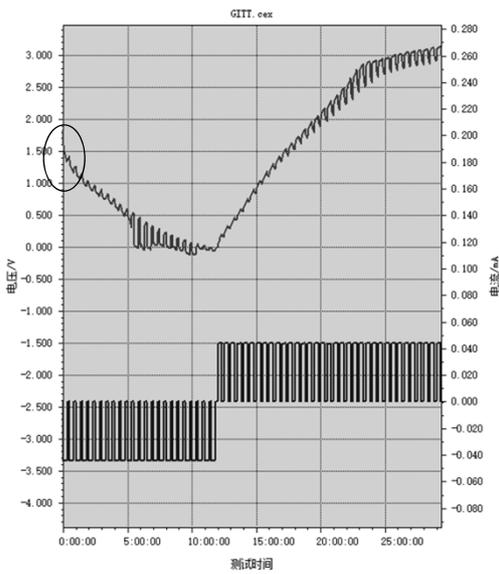
D_{Li^+} : 锂离子扩散系数, m_B : 活性物质质量,
 M_B : 摩尔质量, V_m : 摩尔体积, S : 活性物质与电解液的接触面积, t : 施加恒定电流时间。

将 D_{Li^+} 代入能斯特-爱因斯坦方程: $\sigma = \frac{Dnq^2}{kT}$

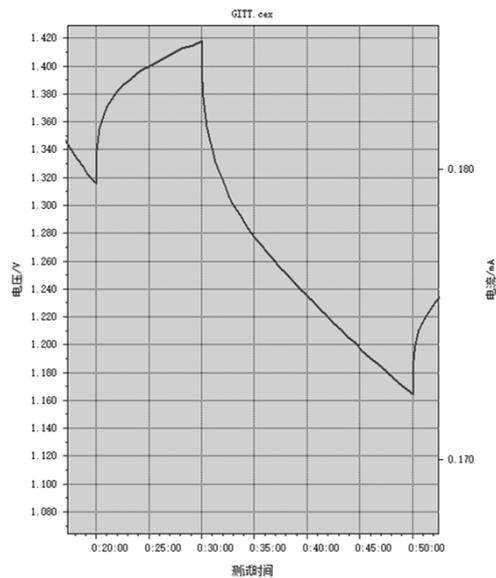
n : 载流子单位体积浓度, q : 离子电荷量

k : 玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), T : 温度

GITT测试结果



蓝色为电流, 红色为电压; 稳恒电流的时间 t 为10s, 右图为圆圈部分放大后的电压-时间曲线



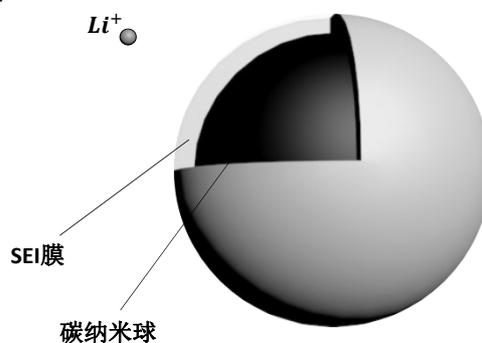
分析：上述方法测出的是 Li^+ 在负极材料的扩散系数，要想测出在SEI膜的扩散系数，可以考虑在还未形成SEI膜时就开始进行GITT测定，再将SEI膜形成前后测量结果相减，即可求得 Li^+ 在SEI膜的扩散系数，当然这只是从理论上讲，是否可行还需进一步的实验测定来验证。

建立电学模型

考虑一个碳纳米球表面SEI膜的电阻（微元），内半径为 r ，假设外层均匀覆盖一层厚度为 d_s ，电导率为 σ 的SEI膜，稳恒电流充电时的某一段时间锂离子从四面八方通过该层膜转移并嵌插入球中。

$$dR_s = \frac{1}{\sigma} \frac{dr}{4\pi r^2}$$

$$R_s = \int dR_s = \int_r^{r+d_s} \frac{1}{\sigma} \frac{dr}{4\pi r^2} = \frac{1}{4\pi\sigma} \frac{d_s}{r(r+d_s)}$$



近似认为球与球之间紧密堆积，且排布均匀，圆形电极片半径为 r_0 ，活性物质厚度为 d_0 。当计算体系中总电阻时，模型的建立却遇到了问题，因为存在两种可能性，一种是将所有碳纳米球的电阻视作独立的单元，直接求和来计算总电阻；另一种则是将同层纳米球间视为并联，层与层之间的纳米球视为串联来计算总电阻。下面我们来分别计算一下两种可能的模型：

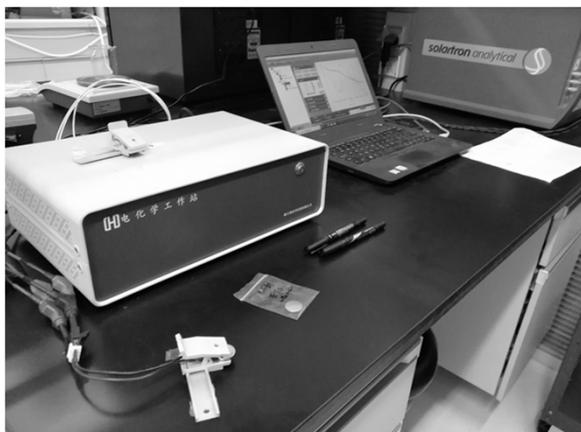
模型1:

$$R = R_s \frac{d_0 \pi r_0^2}{2r \pi r^2} = \frac{1}{8\pi\sigma} \frac{d_0 d_s r_0^2}{r^4(r+d_s)}$$

模型2:

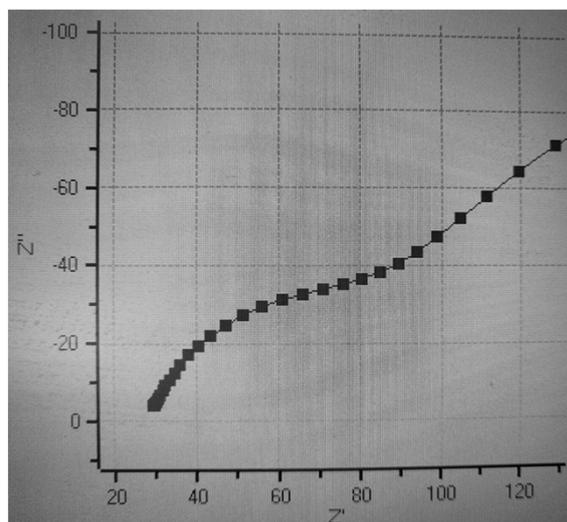
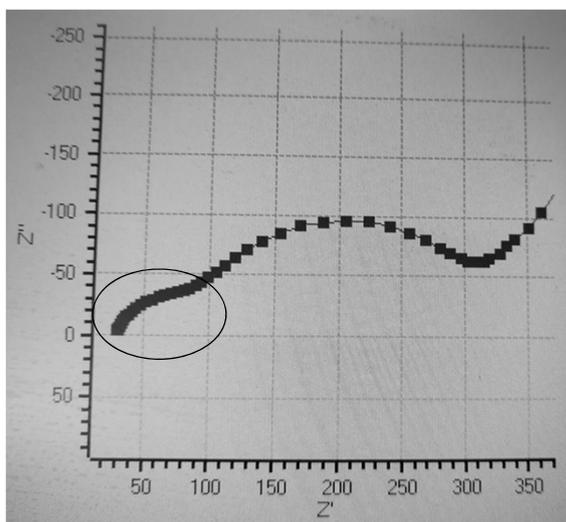
$$R = \frac{R_s \frac{d_0}{2r}}{\frac{\pi r_0^2}{\pi r^2}} = \frac{1}{8\pi\sigma} \frac{d_0 d_s}{r_0^2(r+d_s)}$$

对上述模型的实验验证



SEI膜阻抗测试结果

右图中为放大后的图线，由纵坐标可得出高频段半圆半径，阻抗结果约为70Ω



实际上该阻值只是单位工作电极面积(1cm²)上的SEI膜阻抗，因此还要乘以总工作电极面积才能得到体系中SEI膜的总电阻。

$$R = 70 \times 4\pi r^2 \frac{d_0 \pi r_0^2}{2r \pi r^2} = 73593.69 \Omega$$

Table II. The ionic conductivity (S/cm) of different SEI species at different temperatures (K).

<i>T</i>	Li ₂ O	LiF	ROLi	ROCO ₂ Li
298	4.102 × 10 ⁻⁷	3.221 × 10 ⁻⁷	1.403 × 10 ⁻⁷	1.026 × 10 ⁻⁷
308	4.323 × 10 ⁻⁷	3.394 × 10 ⁻⁷	1.479 × 10 ⁻⁷	1.081 × 10 ⁻⁷
318	4.540 × 10 ⁻⁷	3.565 × 10 ⁻⁷	1.553 × 10 ⁻⁷	1.136 × 10 ⁻⁷

模型1:

$$\frac{d_s}{r+d_s} = R \cdot 8\pi\sigma \frac{r^4}{d_0 r_0^2} = 9.637 \times 10^{-19}$$

量级相差较大，与实际情况不符，模型1有错误

模型2:

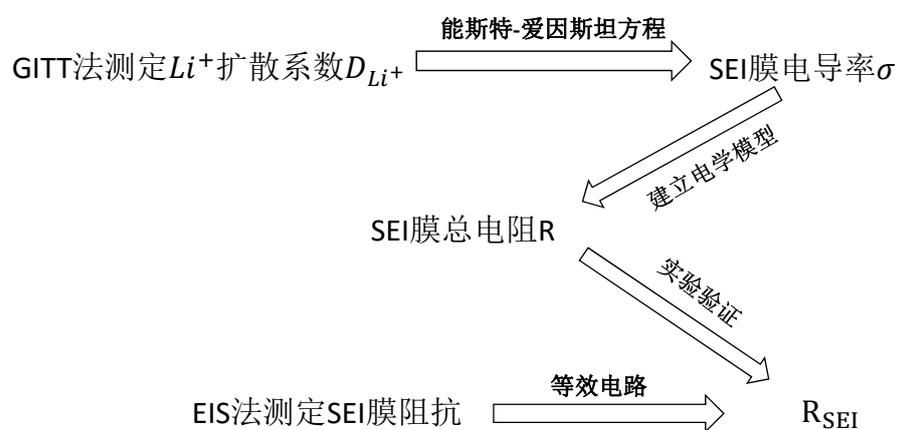
$$\frac{d_s}{r+d_s} = R \cdot 8\pi\sigma \frac{r_0^2}{d_0} = 0.0846$$

$$\frac{r}{d_s} = 10.817$$

$$d_s = 32.36 \text{ nm}$$

一般情况下，负极材料表面SEI膜厚度为15~50nm，因此模型2是正确的

思路:



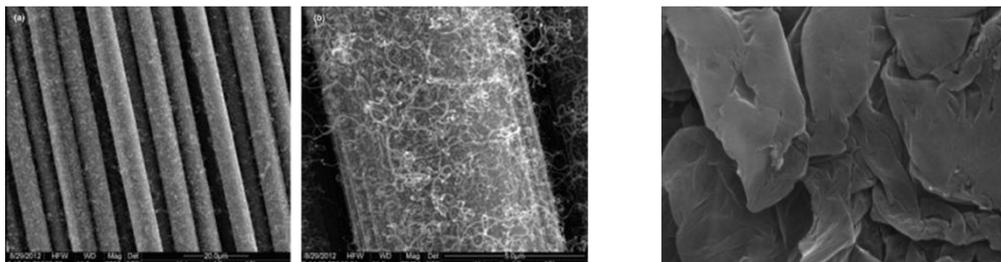
总结:

• 意义:

1. 该方法的优点在于数据测量速度快，模型计算方法简易
2. 通过对零维碳纳米球SEI膜阻抗的计算，能获得很多SEI膜的参数估测值（例如膜的厚度，需要原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)才能测得），这些参数对SEM膜的研究有重要的意义
3. 由于在计算 D_{Li^+} 时我们假设SEI膜全部覆盖在球表面，实际上S为有效接触面积，因此还可以利用计算结果估测出碳纳米球的表面孔隙率（而据我所知如果去中区的理化实验中心测BET要一个月才能拿到结果）
4. 纳米材料的合成需要精细的条件控制，因此将理论计算结果与实验相结合，对零维纳米材料的微纳结构调控有一定指导作用，从而有效地减小SEI膜的不利影响

• 局限性

1. 没有考虑碳纳米球内部可能形成的SEI膜（影响较小）
2. 忽略了锂离子扩散的动力学因素和转移的不均匀性，以及碳球大小的不均匀性。因为锂离子电池的体系和其中的离子转移相当复杂，适当近似化处理可以接受
3. 只对规则的零维纳米材料适用，一维（碳纳米线）和二维（石墨烯）纳米材料不规则度增大（如下图），无法进行理论计算



- 1.感谢新生研讨课其他小组成员（王浩、唐丽婷、彭洽同学）在材料合成部分的合作
- 2.感谢曹瑞国老师及其课题组师兄师姐的帮助
- 3.感谢余老师能给我这次展示的机会

参考文献

- [1] 罗倩,巢亚军,渠冰,马紫峰,廖小珍.锂离子电池中SEI膜的研究方法. [J]. 电池技术(2015)
- [2] 丁燕怀,张平,高德淑.测定 Li^+ 扩散系数的几种电化学方法. [J].电源技术(2007)
- [3] 胡友秋,程福臻,叶邦角,刘之景.电磁学与电动力学 上册 [M]. 北京: 科学出版社
- [4] Taberna, P. L., Simon, P., & Fauvarque, J. F. (2003). Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 150(3), A292-A300.
- [5] Vilas G. Pol, Lok Kumar Shrestha, Katsuhiko Ariga. Tunable, Functional Carbon Spheres Derived from Rapid Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Resins. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6 (13), pp 10649–10655
- [6] Pengjian Guan, Lin Liu, z and Xianke Lin. Simulation and Experiment on Solid Electrolyte Interphase (SEI) Morphology Evolution and Lithium-Ion Diffusion. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (9) A1798-A1808 (2015)
- [7] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, and S. J. Harris. Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents. *The Electrochemical Society*, 156, A1019 (2009).

谢谢大家！
欢迎老师同学批评指正