

专家讲座

锂电池基础科学问题 (VI) ——离子在固体中的运输

郑浩, 高健, 王少飞, 李泓
(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

摘要: 充放电过程中, 锂离子需要在电极活性材料、电极与液态电解质接触界面产生固体的电解质层, 全固态电池中的固体电解质以及导电添加剂、黏结剂、活性颗粒形成的固固界面传输。一般而言, 固相内部及固相之间的离子传输是电池动力学过程中相对较慢的步骤, 因此离子在固体中的传输是锂电池材料研究的重要基础科学问题。本文小结了固体离子学基础知识中关于离子在固体中的传输机制、驱动力、影响离子电导率的几种因素等方面的内容, 简介了锂离子在正极、负极、固态电解质中的运输特性, 讨论了内源锂和外源锂运输特性的差异以及尺寸效应对离子运输性质的影响。

关键词: 离子; 电导率; 运输; 锂离子电池; 缺陷; 扩散

doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2013.06.010

中图分类号: O 646.21

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2013) 06-620-16

Fundamental scientific aspects of lithium batteries (VI)— Ionic transport in solids

ZHENG Hao, GAO Jian, WANG Shaofei, LI Hong
(Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: Operating of lithium-ion batteries includes transport of lithium ion in anode, cathode and solid electrolyte interphase. It is important to determine the properties of ionic transport in solid state materials. In this paper, general ionic transport mechanisms in solids, driving force of ion motions, and factors affecting ionic conductivities are summarized briefly. Differences in the transport properties between intrinsic lithium ion in lattice and external lithium ion through lattice or grain boundaries and the size effect are briefly discussed as well.

Key words: ion; conductivity; transport; lithium-ion battery; defects; diffusion

锂离子电池中的电化学反应包括电荷转移、相变与新相产生以及各种带电粒子(包括电子、空穴、锂离子、其它阳离子、阴离子)在正极和负极之间的运输。由于离子在固相中的传输一般是电池工作中最慢的步骤, 因此, 提高电池的实际输出能量密度、倍率特性、能量效率, 控制自放电率均需要准确了解和调控离子在固体中的运输特性。

固体包括有序固体和无序固体。高度有序没有缺陷的材料为单晶固体, 没有周期性结构的材料为无定形材料, 或称之为玻璃类材料。混合了有序与无序结构的为多晶固体。锂离子电池中的电极材料多为粉末材料, 一般不采用大块单晶, 个别厂家的粉末材料产品单个颗粒结晶度很高, 为单晶小颗粒。多数的商品电极材料为包含缺陷的多晶粉末材料。在采用液态电解质的锂离子电池中, 一般在正负极与电解质接触的表面还生长一层或多层固体电解质膜(SEI), 在充放电过程中, 锂离子必须通过这层SEI膜。SEI膜层有多种成分形成的无定形结构(参见《储能科学与技术》本系列文章V)。全固态锂电池使用固态材料作为电解质。固体电解质材料包括

收稿日期: 2013-10-14; 修改稿日期: 2013-10-21。

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向性项目(KJ CX2-YW-W26)和国家重点基础研究发展计划(973)项目(2012CB932900)。

第一作者: 郑浩(1987—), 男, 博士研究生, 研究方向为锂离子电池薄膜材料及界面运输问题, E-mail: nbzhenghao@gmail.com; 通讯联系人: 李泓, 研究员, 研究方向为固体离子学与锂电池材料, E-mail: hli@iphy.ac.cn。

无机固体、聚合物固体及其复合物,其中既有多晶材料和无定形材料,也有复合晶态和非晶态的材料。因此,离子在锂离子电池材料中的输运涉及在单晶固体、多晶固体和无序固体中的输运问题。

离子在单晶固体中一般通过晶格(lattice)中的格点空位(vacancy site)或间隙空位(interstitial site)输运。对于多晶固体,离子既可以在晶格中传输,也可以在晶粒之间的晶界(grain boundary)或者在颗粒的固液界面(interface)以及固气表面(surface)传输。离子在实际材料中的传输路径(trajec-tory)是重要的基础科学问题。

锂离子电池中的电解质材料为纯离子导体,电极材料为混合离子导体。由于电中性的要求,充放电过程中离子和电子会同时嵌入或脱出电极材料(是否严格时间同步是另外的基础科学问题)。离子与电子之间存在着相互作用,混合离子导体中离子的输运会受到电子输运特性的影响。

无论是混合离子导体还是纯离子导体,在浓度梯度、化学势梯度、电场梯度的驱动下,内在的和外在离子可以在固体中或穿过固体传输。发生传输的离子既可以是来自于晶格内部的内在离子,也可以是外来离子(如对于电解质、负极来说,来自正极材料的离子可以视为外来离子)。

上文提到的离子在固体中的输运问题是固体离子学的核心研究内容,对这部分内容有兴趣的读者可以参看相关的专著和综述类文献^[1-2]。本文首先简要总结关于离子输运的基础知识,之后总结锂离子电池电极材料、电解质材料的离子输运特性。

1 离子输运参数的描述

锂离子在固体中的输运主要使用扩散系数(diffusion coefficient, D)和离子电导率(ionic conductivity, σ)来进行描述。

离子的输运是在各种梯度力的作用下,如浓度梯度、化学势梯度、电场梯度所产生的宏观的扩散或者迁移行为。

对于理想体系,物质 i 存在的浓度梯度 ∇c_i 驱动其扩散的过程可以由菲克第一定律和菲克第二定律来描述,即

$$j_i = -D_i \nabla c_i \quad (1)$$

$$\partial c_i / \partial t = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) \quad (2)$$

菲克第一定律(Fick first law)描述了浓度梯度驱动的空间中的物质流,物质 i 将沿其浓度场决定的负梯度方向进行扩散,其扩散流大小与浓度梯度成正比。扩散系数 D_i 反映了物质 i 扩散的能力,单位是 cm^2/s 。菲克第二定律描述了物质 i 在介质中的浓度分布随时间发生变化的扩散。菲克定律是一种宏观现象的描述,它将浓度以外的一切影响物质扩散的因素都包括在扩散系数之中。

对于非理想体系,用化学势梯度 $\nabla \mu_i$ 来代替浓度梯度 ∇c_i 。设某多组分体系中, i 组分的质点沿 x 方向扩散所受到的力 F_i 应等于该组分化学势 μ_i 在 x 方向上梯度的负值,即

$$F_i = -\partial \mu_i / \partial x \quad (3)$$

相应的质点运动平均速度 v_i 正比于作用力 F_i ,即

$$v_i = u_i F_i = -u_i \partial \mu_i / \partial x \quad (4)$$

式中, u_i 为单位力作用下,组分 i 质点的平均速率,或称为迁移率(mobility),单位为 $\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ 。

$$j_i = c_i v_i = -c_i u_i (\partial \mu_i / \partial x) \quad (5)$$

式中, c_i 为该组分的浓度。由菲克第一定律比较可得

$$D_i = c_i u_i (\partial \mu_i / \partial c_i) \quad (6)$$

由于

$$c_i / c = N_i, \quad d \ln c_i = d \ln N_i \quad (7)$$

则有

$$D_i = u_i (\partial \mu_i / \partial \ln N_i) \quad (8)$$

对于非理想体系物质 i 的化学势

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT(\ln N_i + \ln \gamma_i) \quad (9)$$

因此有

$$\partial \mu_i / \partial \ln N_i = RT(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) \quad (10)$$

式中, γ_i 为组分 i 的活度系数,于是可以得到扩散系数的一般热力学关系式

$$D_i = u_i RT(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) \quad (11)$$

式中, $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i)$ 为扩散系数的热力学因子。

(1) 对于理想混合体系:活度系数 γ_i ,则有 $D_i = D_i^* = u_i RT$,通常称 D_i^* 为自扩散系数, D_i 为本征扩散系数。

(2) 对于非理想混合体系:当 $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) >$

0, 则 $D_i > 0$, 称为正常扩散, 即物质流将从高浓度处流向低浓度处, 扩散的结果使溶质趋于均匀化;

当 $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) < 0$, 则 $D_i < 0$, 称为反常扩散或逆扩散, 扩散的结果使溶质偏聚或分相, 如固溶体中的某些元素偏聚、玻璃在旋节区分相和晶界上选择性吸附过程等。

当外电场加到材料上时, 电流或快或慢地会达到一个稳态直流值。我们可以通过在电场存在下出现的带电粒子数和它们的迁移速度来表示稳态过程。电流密度 j_i 与漂移速度 v_i 之间有

$$j_i = n_i z_i e v_i \quad (12)$$

电导率 σ 的定义为

$$\sigma = j / \nabla \Phi \quad (13)$$

式中, Φ 为考虑到任何场畸变的电场强度, 因此

$$\sigma = n_i z_i e (v_i / \nabla \Phi) \quad (14)$$

迁移速度正比于局部作用的电场强度, 迁移率由以下比值确定

$$u_i = v_i / \nabla \Phi \quad (15)$$

因此, 电导率是载流子浓度和迁移率的乘积, 即

$$\sigma = n_i z_i e u_i \quad (16)$$

由于材料的实际电导率由多种载流子贡献而成, 则

$$\sigma = \sum \sigma_i \quad (17)$$

由此定义迁移数 (transference number) 为

$$t_i = \sigma_i / \sigma \quad (18)$$

迁移数是指各种可动的导电粒子在导电过程中的导电份额。对于电极材料而言, 希望电子和离子的输运速度都比较高, 对于电子和离子迁移数的比值没有严格要求。对于电解质材料而言, 希望对于电子是绝缘体, 电子的迁移数应小于 1%, 以防止内部短路和自放电。电解质材料希望工作离子的输运对电流起主要贡献, 如希望锂离子电池的电解质中锂离子的迁移数尽可能的高。对于固态锂离子导体而言, 这一要求多数情况下能满足。对于液态的电解质, 一般锂离子的迁移数在 0.2 ~ 0.4, 阴离子的迁移对离子电流产生了较大贡献, 这会引起在电极侧的极化, 增大了界面传输的电阻。

根据斯托克斯-爱因斯坦方程, 离子的漂移速度

与离子所受到的所有作用力的总和成正比, 在同时存在化学势梯度与电场梯度驱动力时, 离子漂移速度 = 离子迁移率 × (化学势作用力 + 电场作用力), 即

$$v_i = -u_i (\nabla \mu_i + \nabla \Phi) \quad (19)$$

在稀溶液体系中, 化学势梯度与浓度梯度有如下关系

$$\nabla \mu_i = (RT/c_i) \nabla c_i \quad (20)$$

由式(19)和式(20)得

$$-v_i = \frac{u_i RT}{c_i} \left(\nabla c_i + c_i \frac{\nabla \Phi}{RT} \right) \quad (21)$$

由此可以得到离子的流量表达式

$$-j_i = -c_i v_i = u_i RT \left(\nabla c_i + c_i \frac{\nabla \Phi}{RT} \right) = D_i \left(\nabla c_i + c_i \frac{\nabla \Phi}{RT} \right) \quad (22)$$

式(22)也叫做能斯特-普朗克方程, 也可以看作是扩散系数的定义。其中扩散系数和迁移率的关系如下

$$D_i = u_i RT \quad (23)$$

需要指出的是, 以上为一般性的关于浓度梯度、化学势梯度及电场梯度驱动下带电粒子输运的讨论, 未考虑固体材料的结构特点。在固体中, 离子的输运机制与结构有关, 存在不同的输运机制。固体中浓度梯度、电场梯度的建立与材料的结构、电子及离子的电导率有关。具体到微观的原子尺度, 驱动力如何作用于内在和外来的可迁移离子, 浓度梯度与电场梯度在空间分布的非线性和受结构因素的制约, 都使问题更为复杂, 需要深入的理论分析和实验研究。

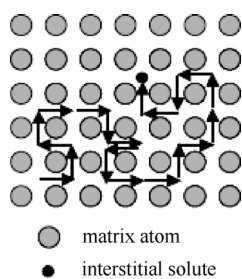
2 离子在晶格内的输运机制

微观上看, 在一定的温度下, 粒子在凝聚态物质 (包括液体和固体) 的平衡位置存在着随机跳跃。在一定的驱动力作用下, 粒子将偏离平衡位置, 形成净的宏观扩散现象。离子在晶体中扩散的微观机制主要包括 Schottky 类型的空位传输机制以及 Frenkel 类型的间隙位传输机制。对于锂离子电池的实际体系, 扩散机制更为复杂, 例如 β - Al_2O_3 的推填子机制^[3], LiCoO_2 的双空位传输机制^[4], Li_3N 的集体 (collective) 输运机制^[5-6], Li_2CO_3 间隙位-空位交换类型的 “knock-off” 机制^[7-8]等。常见的锂电池固体扩散机制见表 1^[9]。

表 1 固体中的扩散机制^[9]Table 1 Diffusion mechanism in solid^[9]

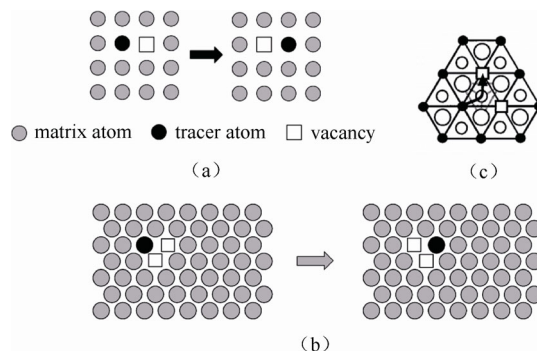
扩散机制	描述
非空位机制	
间隙机制	间隙原子的尺寸小于点阵原子, 间隙原子占据间隙位, 与点阵原子构成间隙固溶体
集体 (collective) 运输机制	间隙原子与点阵原子的尺寸相当, 原子的扩散涉及到一个以上原子的集体运动, 通常形成置换式固溶体
推填子 (interstitialcy) 机制	集体运输机制的一种, 扩散过程中至少有两个原子同时运动。这种机制在热扩散中可以忽略
间隙位 - 格点位交换 (interstitial-substitutional exchange) 机制	间隙原子同时占据间隙位和格点位, 通过间隙位和格点位的交换来实现扩散
空位机制	
空位	适用于金属或置换式固溶体中的自扩散
双空位	通过空位的聚集实现的扩散

间隙位扩散机制适用于间隙固溶体中间隙原子的扩散。在间隙固溶体中, 尺寸较大的骨架原子构成了相对固定的晶体点阵, 而尺寸较小的间隙原子处在点阵的间隙中。由于间隙固溶体中间隙数目较多, 而间隙原子数量又很少, 意味着在任何一个间隙原子周围几乎都存在间隙位置, 这就为间隙原子向周围扩散提供了必要的结构条件。尺寸较小的间隙原子在固溶体中的扩散就是按照从一个间隙位置跳动到其近邻的另一个间隙位置的方式进行的。这种方式也叫直接间隙扩散机制 (图 1), 也是最简单的一种扩散机制。

图 1 直接间隙机制^[10]Fig. 1 Direct interstitial mechanism of diffusion^[10]

空位机制适用于置换式固溶体的扩散, 原子通过跳跃到邻近的空位实现扩散 (图 2)。晶格中的结点并非完全被原子所占据, 而是存在一定比例的空位。空位的数量随温度的升高而增加, 在一定温度下对应着一定的空位浓度。由于熵的增加, 在一定温度下存在一定浓度空位的晶体热力学能量更低。在置换式固

溶体 (或纯金属) 中, 由于原子尺寸相差不太大 (或者相等), 因此不能进行间隙扩散。空位扩散机制在这类固体中起到了重要的作用。在设计固体电极与电解质材料时, 通过掺杂产生空位, 通常是提高离子电导率的重要方式。当空位团聚的时候, 还可能存在多空位机制, 如图 2(b) 所示的双空位机制, 其中 LiCoO_2 中锂的扩散被认为是双空位机制, 如图 2(c) 所示^[4]。

图 2 扩散的空位机制^[10]Fig. 2 Monovacancy mechanism of diffusion^[10]

当间隙原子同时占据间隙位和格点位的时候, 原子可以通过间隙位 - 格点位交换的形式输运, 如图 3 所示。间隙方式的扩散系数通常要远高于取代方式的扩散系数, 然而, 间隙位 “溶质” 原子的浓度却小于 “取代位” 原子的浓度。在这种情况下, 输运为间隙位 - 取代位共同作用机制。如果这种输运是通过空位来完成的, 则成为解离机制 (dissociative mechanism); 如果输运仅通过自间隙原子来完成, 则成为踢出机制 (knock-off mechanism)。

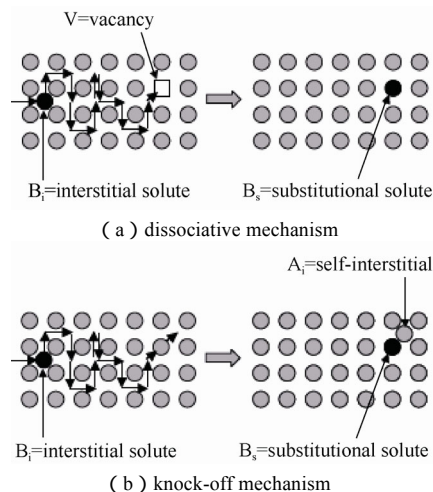


图 3 间隙 - 取代交换机制

Fig. 3 Interstitial-substitutional exchange mechanisms of foreign atom diffusion^[10]

除了前述的两种主要机制, 还可能存在集体运输机制, 即几个原子同时运动的机制, 原子的集体运动方式类似于链状或者履带状。这种机制适用于无定形态体系, 图 4(a) 为无定形态 Zr-Ni 合金。固体电解质 Li_3N 中锂离子运输亦遵循此机制, 如图 4(b) 所示^[5-6]。另外, 此机制也存在于碱金属离子在氧化物离子导电玻璃中的运输。推填子机制 (interstitialcy mechanisms) [图 4(c)] 和自间隙位机制 (self-interstitials) 同样属于集体运输机制, 因为离子跃迁过程需要不止一个原子同时运动。

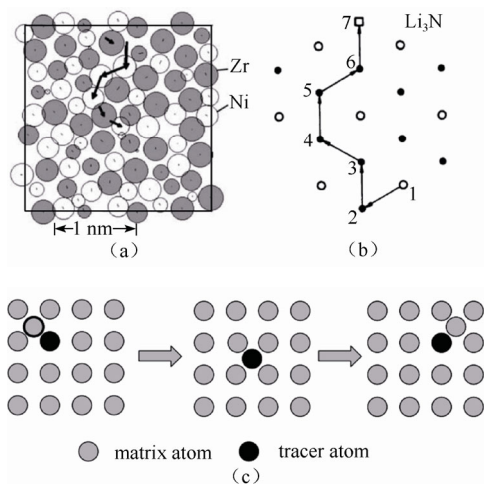


图 4 集体运输机制^[10]

Fig. 4 Atom chain motion in an amorphous Ni-Zr alloy according to molecular dynamics simulations of Teichler^[10]

3 离子在晶界处的运输机制

晶界是由结构不同或者取向不同的晶粒互相接触而形成的, 如图 5(a) 所示。它与晶粒的取向、成分、成键状态以及形貌大小等有很大关系^[11]。各类纳米复合物容易形成不同形式的晶界。图 5(b) 为纳米复合物的分类, 上行是 3 个维度均为纳米尺度的情况, 下行是只有 2 个或 1 个维度为纳米尺度的情况, 分别导致了层状或棒状结构。第 1 列为同类型晶粒的纳米复合物, 第 2 列为不同类型晶粒混合的纳米复合物, 第 3 列为孤立的纳米晶粒分散到主体基质 (host matrix) 的情况。主体基质可能是晶体, 也可能是无定形态 (包括玻璃态、聚合物等)。

对于图 5(a) 这种多晶结构, 通常可以用阻抗谱来研究体相和晶界的电导以及电子电导, 如图 5(c) 所示, 图 5(c) 为其对应的等效电路^[12]。

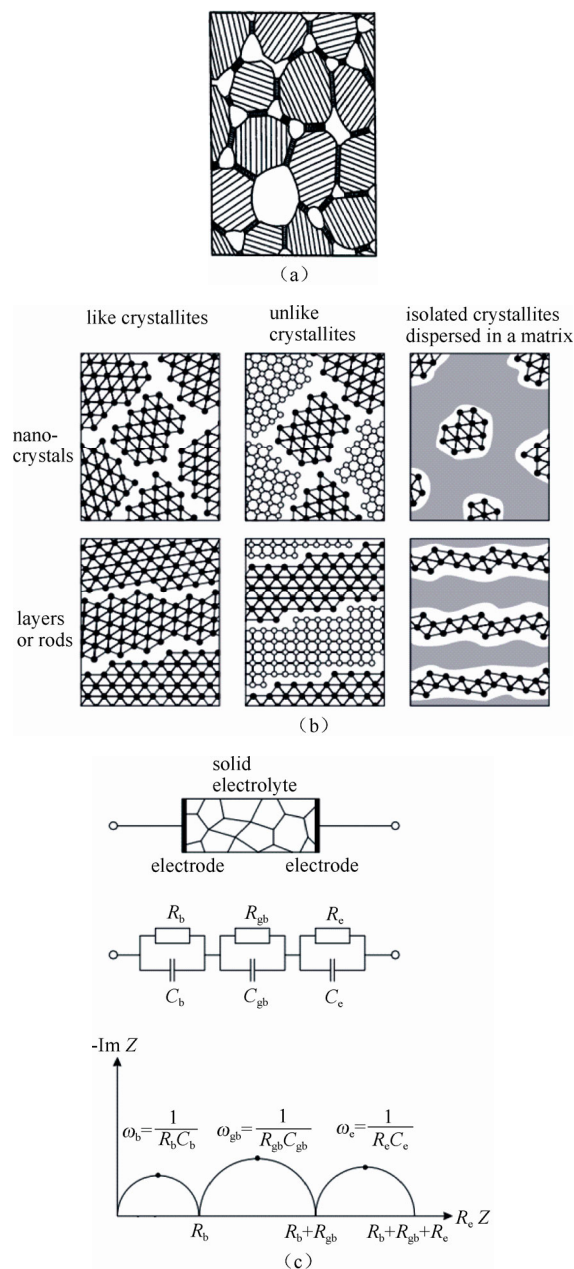


图 5 纳米复合物的 (a) 结构; (b) 分类; (c) 等效电路表示^[12]

Fig. 5 (a) Structure sketch and (b) classification of nano-composites; (c) Equivalent circuit characterization^[12]

为了描述所测得的两相混合物导电性质的阻抗谱, 最早提出的模型是串联模型和并联模型 (平行层模型), 如图 6(a) 所示。这两个模型描述了两种极端情况, 其中没有一个相是连续的, 因此可能与一些材料的微结构相差较大。后来, Beekmans 和 Heyne 提出了砖层模型, 将两种极端情况融为一体, 如图 6(b) 所示。它是由立方晶粒堆砌而成, 晶粒之间由上平面的晶粒间界分开。假定电流是一维的,

电流在晶粒角上的弯曲忽略不计, 这样电流只能沿着两条途径进行: 通过晶粒并穿过晶粒间界[图 6(b)左], 或者沿着晶粒间界[图 6(b)右]。砖层模型假定在个别晶粒之间有一连续的晶粒间界, 但是很多情况下, 晶粒间界上一些区域晶粒间接触良好, Bauerle 将这些区域称为“捷径”(short-circuit) [图 6(c)左]。其等效电路如图 6(c)右侧两图所示, 两者是等价的。除了上述的砖层模型, 若考虑电流分布的实际情况, 还提出了有效介质模型。Maxwell 首先提出球状粒子分散到连续相中的有效介质模型, 随后 Brailsford 和 Hohnke 提出了同心球模型。Fricke 对椭球状粒子建立了类似 Maxwell 模型的表达式, 引入形状因素, 可使阻抗弧变形^[13]。

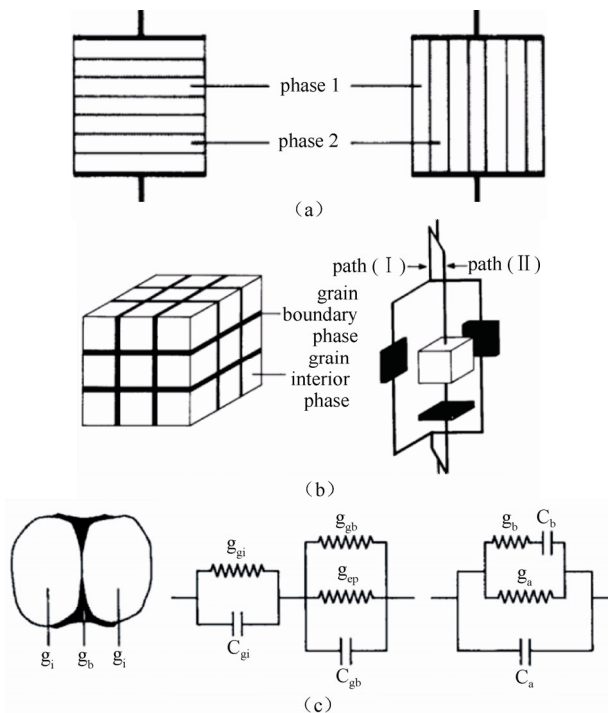


图 6 (a) 串联层和并联层模型; (b) 砖层模型;

(c) 有效介质模型^[13]

Fig. 6 (a) Series layer model and parallel layer model;

(b) Brick layer model; (c) Easy path model^[13]

为了解释复合物电解质体系电导率的整体提高, Dudney 还提出了晶界、体相和表面相串并联的电阻网络模型 (resistor-network model) ^[14], 如图 7(a)所示。整体的电导率可以描述为

$$\sigma = (1-x)\sigma_b + x\sigma_A + 2\left[\frac{1}{r_b} + x\left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_b}\right)\right] \times \frac{\sigma_{b/b}(1-x^2)r_A^2 + 2\sigma_{b/A}(1-x)xr_Ar_b + \sigma_{A/A}x^2r_b^2}{[(1-x)r_A + xr_b]^2} \quad (24)$$

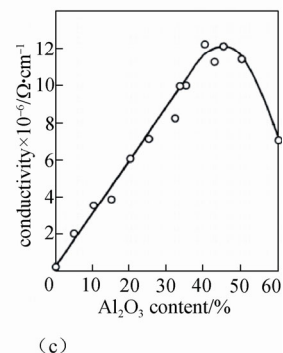
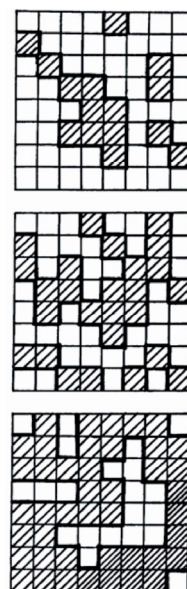
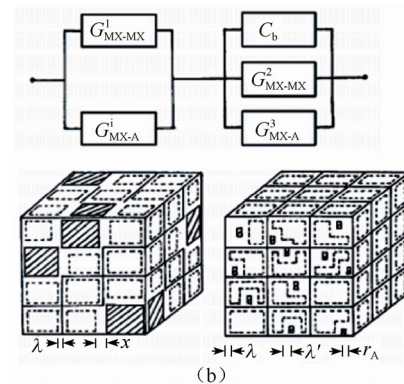
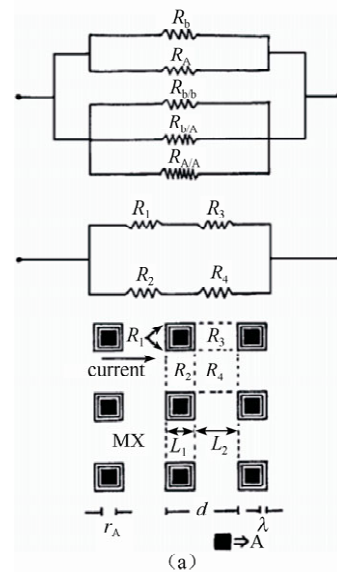


图 7 (a) 电阻网络模型; (b) 形态学模型;

(c) 渗流模型^[12, 16]

Fig. 7 (a) Resistor-network model; (b) Morphological model; (c) Percolation model^[12, 16]

式中, x 是分散体在整个体系中的体积分数; r_b 和 r_A 分别是主体相和分散体相的晶粒半径; $\sigma_{b/b}$ 、 $\sigma_{b/A}$ 、 $\sigma_{A/A}$ 是相应界面的电导率。这一模型解释了主体相与分散体相颗粒大小以及分散体相在整个体系中所占的体系分数对电导率的影响。

考虑到分散体团聚或均匀分散的不同情况, Uvarov 等^[15]提出了改进的形态学模型(morphological model), 如图 7(b)所示。

当分散体相在主体相中团聚的时候[图 7(b)左], 电导率可以表示为

$$\sigma_{a.c.} = \sigma_s(\lambda/r_b)(\beta/\gamma)(1-f)^2 + \sigma'_s(\lambda'/r_b)(\beta'/\gamma')f(1-f) \quad (25)$$

当分散体相在主体相中均匀分散的时候[图 7(b)右], 电导率可以表示为

$$\sigma_{a.c.} = \sigma_s(\lambda/r_b)(\beta/\gamma)(1-f)^2 + \sigma'_s(\lambda'/r_A)(\beta'/\gamma')f(1-f) \quad (26)$$

式中, σ_s 和 σ'_s 分别为主体相-主体相、主体相-分散体相界面的电导率; λ 和 λ' 分别为主体相-主体相、主体相-分散体相界面的厚度; r_b 和 r_A 分别是主体相和分散体相的晶粒半径; β 、 β' 、 γ 、 γ' 是和样品形貌相关的量纲为 1 的几何因子; f 是分散体的体积分数。

当分散体相为绝缘体的时候, 电导率随着分散体的体积分数的提高而显著增大, 超过临界值后又会减小, 如图 7(c)右图所示。分散体(相深色方块)在主体相(白色方块)中随机分布, 两相分界面为高电导率的界面相。分散体体积分数小于临界值, 界面相随分散体增多而增多; 当超过临界值时, 分散体继续增多, 导致分散体团聚在一起, 界面相反而减少。这是典型的渗流现象^[2], 宏观的渗流模型可以解释^[17]。

上述唯象的模型便于理解两相复合材料的电导增强行为, 但不涉及离子在界面处传输性质的变化。为了分析复合材料由界面引起的不同于体相的离子电导行为, 把晶界附近的结构分成主体基质、分散体、表面三部分, 对于电导率惰性的分散体, 分散体自身的电导率贡献通常可以忽略。因此, 表面部分电导率对总电导率的提高做出主要贡献。在 Jow 和 Wagner 模型^[18]中, 假设在主体基质和分散体之间存在空间电荷的区域分布, 这一区域产生过量的缺陷浓度(间隙位和空位浓度如图 8 所示)。缺陷浓度的径向分布函数先后采用了不同模型来描述, 如图 8 所示^[2]。径向分布函数表述了对于单分散体来说, 分散体附近载流子浓度、电导率的变化。

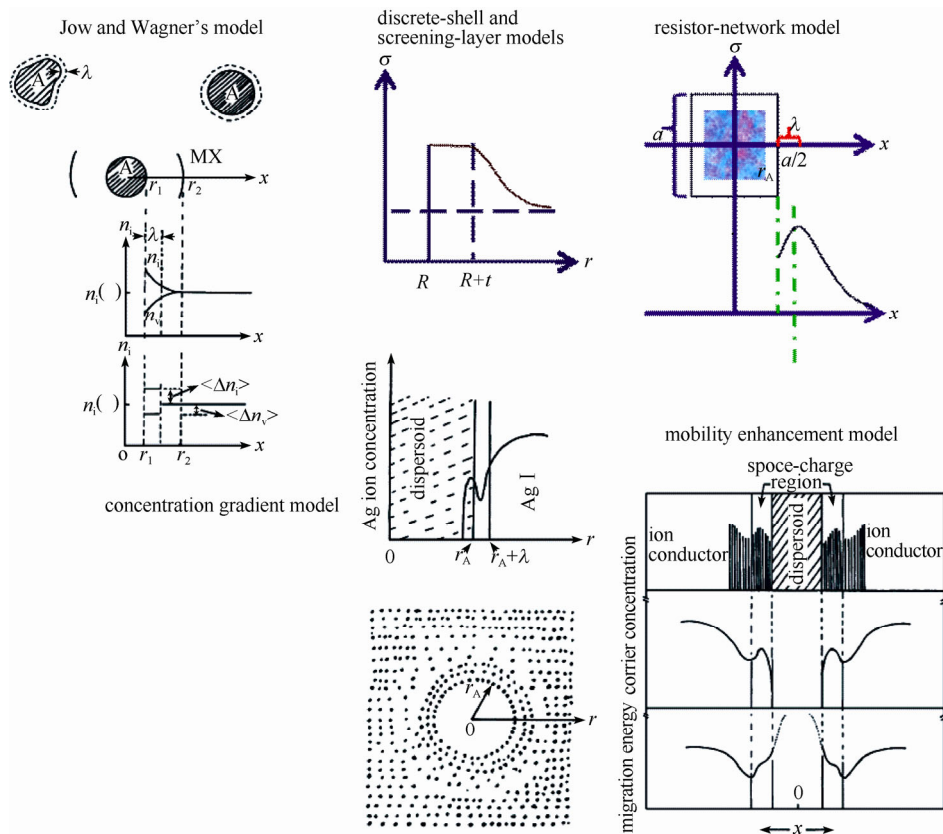


图 8 电荷的空间分布模型^[2]

Fig. 8 The model of charge distribution^[2]

图9给出了通过示踪原子实验测量的晶格内和晶界处的等浓度示意图,可以看到,晶界处原子的扩散距离长,表明该实验中示踪原子通过晶界,原子迁移速度快。这是由于晶界处原子排列不规则,点阵畸变严重,空位密度比晶内高的原因。

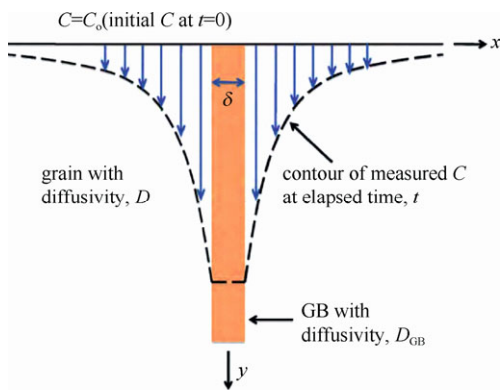


图9 晶界扩散示意图^[9]

Fig. 9 Diffusion along the grain boundary^[9]

分析平行于晶界及垂直于晶界处离子电导行为是固体离子学研究的一个重要课题。Joachim Maier在Carl Wagner等(图10)的研究基础上,进一步深入发展了空间电荷层对离子传输的影响理论,假设载流子的迁移率不受空间电荷层的影响,分析了平衡时载流子在空间电荷层两侧的浓度变化,解释了晶界处离子电导率显著提高的机制,详细分析参见参考文献^[2]。



图10 Carl Wagner

Fig. 10 Carl Wagner about 1970

空间电荷层理论方法不考虑实际晶体结构对载流子在空间中分布的限制,不考虑局部应力对离子迁移率的影响,也无法预测出现导电增强的体积比例。实际晶界还有可能存在着杂质聚集偏析和不同形式的缺陷。这使得晶界既有可能是有利于离子传输的晶

界,也有可能成为阻塞离子传输的晶界,需要具体问题具体分析,不易准确预测。虽然存在着上述困难,前述的各种界面模型及空间电荷层模型还是提供了从不同角度思考界面离子传输行为的理论指导。

4 离子输运与温度的关系

按照随机行走模型,在一定的温度下,粒子在凝聚态物质(包括液体和固体)的平衡位置存在着随机跳跃。一个原子从一个位置跃迁到另一个位置的能量变化,则有一个高能的中问位置存在,因此只有部分原子具有足够的能量来克服这个势垒而从一个位置跃迁到另一个位置。克服这个势垒所需的能量称为跃迁过程的激活能。扩散随温度的依存关系可表示为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (27)$$

式中, G 为吉布斯自由能。 $G=H-TS$, H 为焓, S 为熵。

空位浓度由Schottky生成能给出,即 $[V_k'] = \exp(-\Delta G_F/2kT)$,因此对于Schottky类型的空位传输机制来说,扩散系数为

$$D = \gamma a_1^2 v_0 \exp\left(-\frac{\frac{\Delta S_F}{2} + \Delta S_M}{R}\right) \exp\left(-\frac{\frac{\Delta H_F}{2} + \Delta H_M}{RT}\right) \quad (28)$$

对于Frenkel类型的间隙位传输机制来说,扩散系数为

$$D = \gamma a_1^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S_M}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_M}{RT}\right) \quad (29)$$

式中, γ 是一个几何因素,这个因子的数量级为1,它与最近邻的跃迁位置数和原子跳回到原来位置的概率有关。其次,还应该考虑原子跃迁时可供利用的空位数。如果仅考虑间隙原子,那么实际上所有邻近位置都是空位;同样,如果仅研究晶格空位的移动,那么这种空位的移动相当于和一个邻近的被占据的位置互换,实际上所有的邻近位置都是被占据的,因而也都是可以利用的。对于处在晶格节点上的原子扩散,它的运动是通过跃迁到一个相邻的空位来进行的,这就必须包括相邻位置成为空位的概率,这个概率等于空位分数 n_v ,几何因素写为 γn_v 。 a_1 是从一个位置跳跃到另一个位置的距离, v_0 为晶格振动频率(大约为 $10^{13}/s$), ΔS_F 、 ΔH_F 、 ΔS_M 、 ΔH_M 分别为生成熵、生成焓、迁移熵、迁移焓。

以上讨论的均为随机行走模型。除此之外,考虑到多体效应,另有晶格气体模型(lattice-gas models)^[19-23],模型假设可移动的离子与离子占据位可比拟,在跃迁过程中有相互作用。对于快离子导体,假设不做迁移运动的离子束缚在平衡位置附近做有限幅度的振荡;运动离子既能在空位网格的格点上做振荡,又能跨越势垒(两平衡位置间)进行扩散,甚至在势垒上停留。以此为基础,提出跳跃-弛豫模型(jump-relaxation models), Funke^[21, 24]等和 Ngai 等^[25]均对其进行了深入研究。

电导率与迁移率与温度的关系同扩散系数一样,也存在相似的阿伦尼乌斯方程。上述分析不考虑离子的长程关联作用。如果考虑到离子与晶格矩阵长程关联的耦合作用(如无定形的聚合物、玻璃相等),通常可以用基于准热力学模型(如自由体积模型^[26]或构型熵模型^[27])的 Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 方程[式(30)]来更好地拟合电导率与温度间的关系。

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (30)$$

式中, B 是表观活化能(pseudo-activation energy), 单位与 E_a/k_B 相同。

图 11 给出了现阶段各种锂离子电解质材料的离子电导率与温度的关系曲线。可以看出,无机电解质多服从阿伦尼乌斯方程,聚合物电解质与处于低温时的有机电解质服从 VTF 方程。

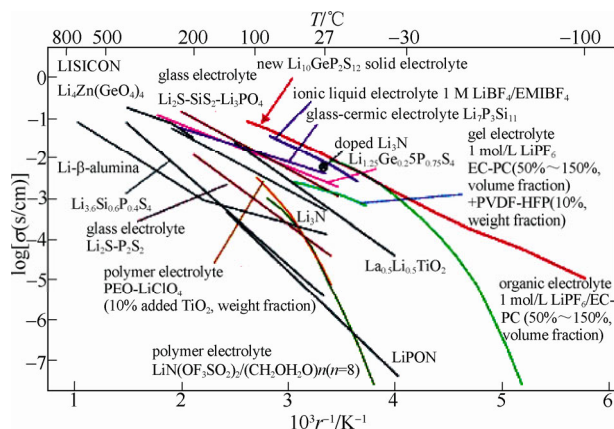


图 11 现阶段各种锂离子电解质材料的离子电导率与温度的关系曲线(离子电导的对数与温度的倒数作图)^[28]

Fig. 11 Thermal evolution of ionic conductivity of several kinds of lithium solid electrolytes, organic liquid electrolytes, polymer electrolytes, ionic liquids and gel electrolytes^[28]

5 影响离子输运的因素

按照前述关于离子输运的离子电导率的描述,离子电导率与迁移率及可移动的离子浓度有关。在一定温度下,迁移率及扩散系数与离子脱离平衡位置势垒的高度、跳跃频率、平均跳跃距离有关。阿伦尼乌斯方程中活化能的大小反映了离子迁移势垒的高低,它与晶体结构有关,即离子与周围点阵的库仑相互作用的大小。从这一点出发,在近似结构的情况下,离子导体电导率高低大体的趋势是氟化物<氧化物<硫化物<氮化物<磷化物。为了降低骨架阴离子对阳离子的束缚,将 F、O 用 S、N 替代是经常考虑的方法。

在相同的电荷下,离子半径越大,运动时存在的空间位阻就越大。在相同离子半径下,离子的电荷越大,则与晶格的库仑相互作用也越强,离子电导率也越低。

可移动的离子浓度与晶格中的缺陷位的密度以及晶界特性有关。通过异价元素替代掺杂调控空位浓度,或者掺杂相同电荷、不同离子半径的元素调控离子扩散通道的大小,通过界面修饰或界面元素富集调控界面处空间电荷层的性质,是常见的调控晶界离子电导率的方法。

在晶体结构中,离子的输运一般具有各向异性的特点,因此存在 1D、2D、3D 的离子导体。晶体结构的对称性决定了离子输运的各向异性。

对于混合离子导体,离子的输运还与电子的输运性质密切相关。Wagner^[29]对此进行了详细分析。输运是由于物体内部某种不均匀引起的,在平衡态附近,流量 J 与不均匀因素 X 成正比($J=LX$),比值 L 称为系数(coefficient)。当不均匀因素不止一种的时候,有

$$J_k = \sum_i L_{ki} X_i \quad (31)$$

式中, L_{ki} 为关联系数(cross-coefficient), 这样就把力学量耦合起来。对于多种离子和电子的共同作用来说,相互作用包括电子-电子、电子-离子、离子-离子相互作用,关联系数分别为 L_{ee} 、 L_{ei} (L_{ie} , 昂萨格关系)、 L_{ii} , 通过这种方式,把离子输运和电子输运通过关联系数的概念联系在一起。Lee 等^[30]通过对金红石型 TiO_2 的研究,通过关联系数的比值,来推断相互作用的强弱,并指出在该材料中,电子-电子相互作用 >> 电子-离子相互作用 > 离子-

离子相互作用。

6 锂离子在正极材料中的输运

正极材料在充电时, 锂离子从晶格中脱出, 扩散或迁移到对电极上, 同时过渡金属离子的价态也发生相应的变化, 以图 12 的 LiFePO_4 电极为例, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 。在这个过程中, 锂离子需要在正极材料的晶格中扩散和迁移, 要求正极材料需要有一定的离子电导率, 同时这个过程还伴随着过渡金属离子氧化反应, 这就要求正极材料同时也要有一定的电子电导率。

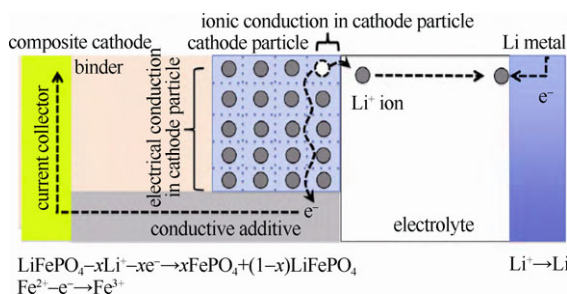


图 12 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 充电过程中的离子和电子输运过程示意图^[9]

Fig. 12 Transport process of Li-ion and electron in LiFePO_4 during charging process^[9]

与电解质材料不同, 电极材料为混合离子导体。在电极材料中, 电子和锂离子都会在电场的作用下运动, 在这个过程中, 电子与离子的相互作用将会对离子电导率产生影响。如 LiAlO_2 、 LiNiO_2 和 LiCoO_2 三种材料具有类似的晶格结构, 但是后两种具有较高的电子电导率和离子电导率, 而 LiAlO_2 的电子电导率和离子电导率都较低。

在微观尺度上更为准确地分析离子的输运特性需要借助于量子力学的方法。第一性原理计算方法已被越来越多地采用^[31-36]。根据目前的研究成果, 认为锂离子在橄榄石结构的 LiFePO_4 中具有一维的离子扩散通道^[32-33], 在层状结构的 LiCoO_2 中具有二维的离子扩散通道^[33, 37], 在尖晶石结构的 LiMn_2O_4 中具有三维的离子扩散通道^[31, 38]。通过对 Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$) 扩散系数的计算, 阐明了 LiCoO_2 由于激活势垒的改变和双空位的输运机制^[4, 32]。通过对 LiFePO_4 的计算, 阐明了 LiFePO_4 的 (010) 方向是锂离子扩散势垒最低的方向^[39]。Ceder 小组分析认为 LiFePO_4 的电子导电机理为小极化子理论^[40]。孙洋等^[41]最近采用第一性原理分子动力学方法模

拟 LiFePO_4 脱锂结构相变时, 认为锂离子在 (010) 方向离子通道输运时与周围阳离子、阴离子、电子的复杂相互作用, 导致 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 相界面形成“阶结构”。

在开发锂离子电池正极材料时, 反应电压、储锂容量是优先考虑的因素。据此选择的材料体系确定后, 需要考虑其本征的电子电导率、离子电导率、扩散系数。表 2 给出了 3 种正极材料的锂离子扩散系数和电子电导率, 其中 LiCoO_2 的锂离子扩散系数和电子电导率均高于 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 。

表 2 正极材料中锂离子的扩散系数和电子电导率

Table 2 Li-ion diffusivity and electrical conductivity of cathode materials

正极材料	$D_{\text{Li}}/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
LiCoO_2 ^[42-44]	$10^{-10} \sim 10^{-8}$	10^{-4}
LiMn_2O_4 ^[45-48]	$10^{-11} \sim 10^{-9}$	10^{-6}
LiFePO_4 ^[49-51]	$10^{-14} \sim 10^{-15}$	10^{-9}

在锂离子电池中, 由于电极材料的电子电导率和离子电导率对器件的动力学特性有显著影响, 包括能量密度和循环性能^[52-53], 在设计电池体系时需要综合考虑电子电导率和离子电导率的关系和影响。当材料的离子电导率较低时, 在不影响其它电化学性能的前提下, 可以通过前述影响离子电导率的因素对材料进行结构上的调整。最为有效的降低离子输运阻抗的方法是减小材料的尺寸。

材料的电子电导率较低时可以通过表面修饰、掺杂来改善。最有效的例子是在 LiFePO_4 上的碳包覆方法。

目前, 由于在可重复的高纯样品制备上的困难以及各类测量方法存在的局限性, 正极材料本征输运性质, 包括扩散系数、离子电导率、迁移率、载流子浓度、离子在晶格中的跃迁频率、平均跳跃距离、昂萨格系数等物理量并没有精确的获得, 故没有公认的权威数据。正极材料在充放电过程中, 锂离子在晶格中的浓度不断发生变化, 甚至引起相变, 导致了输运特性随嵌锂量的不同而发生变化。此外, 各种材料改性的方法对离子-电子混合输运特性均有一定的影响, 都是后续研究应该关注的科学问题。

7 锂离子在负极材料中的输运

目前, 在商业上广泛使用的负极材料基本上都是各种碳材料, 比如天然石墨、人造石墨、中间相

碳微球(MCMB)、非石墨化的软碳、硬碳材料^[54-55]。在不同的碳材料中,测量获得的锂扩散系数也不同(表 3,测量结果均为锂的化学扩散系数)。

表 3 锂在各种碳材料中的化学扩散系数

Table 3 Diffusivity of Li-ion in graphite under various conditions

Anode materials	Diffusivity/cm ² ·s ⁻¹	Test method
natural graphite	10 ⁻¹⁰ ~ 10 ⁻⁸ : measured at RT	PSCA(potential-step chronoamperometry) ^[56]
	10 ⁻¹¹ ~ 10 ⁻¹⁰ : measured at -35	
	10 ⁻⁶ ~ 10 ⁻⁵ : dilute stage 1	AC impedance ^[57]
	10 ⁻⁸ ~ 10 ⁻⁷ : stage 4, 4, and 2L	
	10 ⁻⁸ : stage 2 and 1	
	10 ⁻⁹ : between stage 1 and stage 2	
	10 ⁻¹⁰ : between stage 2 and stage 2L	
	1×10 ⁻¹¹ (2.5V) ~ 4×10 ⁻¹⁰ (0.8V)	RPG(ratio of potentio-charge capacity to galvanic-charge capacity) ^[58]
	10 ^{-11.7} ~ 10 ^{-9.8} : new model	GITT ^[59]
	10 ^{-9.5} ~ 10 ^{-7.7} : geometric area	
MCMB	10 ^{-9.1} ~ 10 ⁻¹¹ : geometric area, (0.025V < E/V vs. Li/Li ⁺ < 0.25V)	
graphitization MCMB	10 ⁻¹⁰ ~ 10 ⁻⁹ (0.15 < x < 0.8): insertion	potential relaxation ^[60]
	10 ⁻¹⁰ ~ 10 ⁻⁸ (0.15 < x < 0.8): extraction	
graphite	10 ⁻¹¹ ~ 10 ⁻⁷ : (0.025V < E/V vs. Li/Li ⁺ < 0.25V)	PITT ^[61]
HOPG	1.14×10 ⁻¹² ~ 3.84×10 ⁻¹¹ : bulk	EIS ^[62]
	1.42×10 ⁻¹² ~ 1.82×10 ⁻¹¹ : powder	
	5.36×10 ⁻¹² ~ 5.89×10 ⁻¹¹ : bulk	PSCA ^[62]
	0.70×10 ⁻¹² ~ 0.30×10 ⁻¹¹ : powder	

锂离子在石墨类材料中的输运涉及到连续的相转变,从而在开路电压曲线中形成明显的电压平台(图 13)^[63]。

由于石墨的层间结合力远比层内小,且层间距大,因此在石墨层间容易嵌入一些其它原子、基团或离子,形成石墨层间化合物(GIC)。在 GIC 中,每层中嵌入一些其它原子基团或离子称为一阶 GIC,每隔 $n-1$ 层插入一层的称为 n 阶 GIC。Li-GIC 主要有四阶、三阶、二阶(LiC₁₈)、一阶(LiC₆) 4 种化合物^[64],生成的电位(vs Li⁺/Li)分别为 0.09 V、0.12 V、0.14 V、0.20 V,其中四阶和三阶的化合物并不确定,四阶的化合物范围为 LiC₄₄ ~ LiC₅₀,三阶的化合物范围为 LiC₂₅ ~ LiC₃₀。这两种阶的化合物的相转变应该是连续的,与电压平台之间的平滑过渡相对应。不同阶结构中,锂的扩散系数不同^[65]。

锂离子在各类碳材料中的输运过程,还伴随着 SEI 膜的形成和穿过 SEI 的动力学过程。

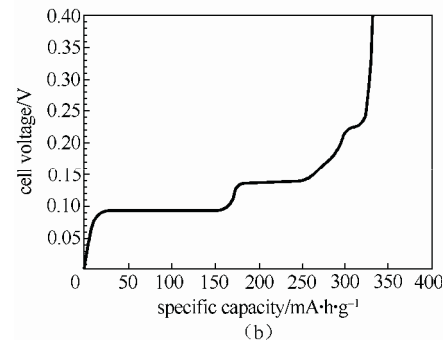
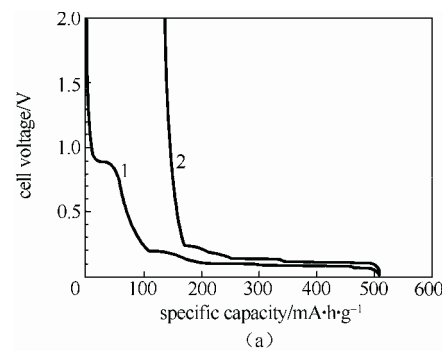


图 13 (a) 锂/天然石墨半电池的第一周放电(1)和充电(2)曲线。其中 0.8 ~ 0.9 V 的放电平台是石墨表面钝化膜生成的特征平台。0.3 V 以下的平台对应着锂嵌入石墨形成的不同阶的层间化合物;(b) 在近平衡态下测得的石墨负极脱锂过程中的电位平台^[63]

Fig.13 (a) First discharge (1) and charge (2) curves of a Li/natural graphite cell, the plateau at 0.8~0.9V on the discharge curve is characteristic of passivating layer formation, the other plateaus for voltage below 0.3V are signatures of the existence of defined stages; (b) Potential plateaus observed for a graphite electrode during Li deintercalation in conditions close to the equilibrium^[63]

SEI 膜主要是由电解液还原分解产生,组成成分包括碳酸锂、烷基氧锂、烷基碳酸酯锂和氟化锂等^[66],而 SEI 膜的结构与诸多因素有关,如充放电电流密度、温度、电解液中的添加剂、溶剂和所使用的锂盐等^[66-69]。离子在 SEI 膜中的输运受到了膜的结构和厚度的影响。10 nm 厚的 SEI 膜的体相电阻约为 10 ~ 1000 Ω·cm²,而晶界电阻则有 10 ~ 100 Ω·cm²^[70],因此晶界对于离子在 SEI 膜中的输运起到了重要的影响。但是目前对于锂离子在 SEI 膜中的输运机理并不十分清楚,还需要更加细致的研究。

同时,因为降低颗粒尺寸后增加的表面积会增大 SEI 膜的体积分数,导致界面电阻的增加,使得试图通过单纯降低电极材料颗粒尺寸来减少锂离子

输运电阻往往达不到应有的效果。

目前,广泛研究的负极材料还包括尖晶石结构的钛酸锂负极($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)^[71]以及硅负极^[72],前者为三维锂离子导体,具有优异的离子输运特性。后者在嵌脱锂后会形成无定形 Li-Si 合金^[73]。离子的输运在无定形相中发生。硅负极在充放电过程中具有比石墨负极更大的极化^[74],目前还不清楚是与离子输运性质有关还是与相边界推移速率有关。

8 锂离子在固体电解质中的输运

为了提高锂离子电池的安全性,采用固体电解质的全固态锂离子电池引起了广泛的关注。固体电解质又称快离子导体,具有许多优点,包括较宽的电化学窗口、更好的安全性^[75-77]。一种材料在常温下的离子电导率至少要达到 10^{-3} S/cm 才能够作为锂离子电池的电解质,目前已经研究的固体电解质材料有几百种,包括无机电解质、聚合物电解质、无机与聚合物复合型电解质。对于离子在不同固体电解质材料中的输运机制、离子电导率等问题,在以往的综述文章里已有较为详尽的介绍^[2, 78-79]。

目前,不含液态增塑剂的纯聚合物固体电解质室温下离子电导率可以达到 10^{-3} S/cm, 100 时离子电导率达到 5×10^{-2} S/cm。聚合物电解质的离子导电机理主要是通过聚合物链段上的官能团与锂盐相互作用,使得锂盐发生解离,锂离子与聚合物链上的阴离子基团相互作用,并跟随聚合物链段蠕动,被阴离子基团释放后与下一个官能团复合,从而在空间发生位移。锂离子电导率的高低依赖于链段蠕动的速度以及聚合物与锂盐的相互作用程度。锂盐的解离能较高将不利于锂盐的解离,不易形成能自由移动的锂离子。

广泛研究的无机固体电解质按阴离子种类区分主要包括氧化物和硫化物两类^[28, 80-81],目前的研究范围包括了 Li_4SiO_4 及相关相、 Li_5AlO_4 及相关相、LISICONs 结构、NASICON 结构、钙钛矿结构[锂镧钛氧(LLT)]、石榴石结构材料等。一般而言,氧化物类固体电解质材料是受晶界控制的离子导体,要使电解质的总体电导率提高,必须调控并改善材料的晶界,制备出致密的产物。

由于 Li-S 的相互作用比 Li-O 的相互作用弱,一般硫系电解质具有更高的离子电导率。玻璃态硫化物固体电解质室温下离子电导率大约为 10^{-4} S/cm。2011 年,日本东京工业大学通过传统的

固相合成法制备了室温下离子电导率接近 10^{-2} S/cm 的 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体电解质材料^[28]。但是,硫化物固态电解质在应用时存在很多问题,如硫化物材料在室温条件下在空气中不稳定、遇到水汽易发生反应生成有毒的 H_2S 气体、高温遇到氧气会发生氧化燃烧反应等。

目前,为了提高电池的安全性,全固态锂电池引起了广泛的关注。研究离子输运机制、输运通道、界面对离子输运的影响、新的固体电解质材料成为当前热点。

9 内源锂和外源锂输运特性的差异

Wagner^[29, 82]自 20 世纪 30 年代建立的离子输运的理论和图像主要是基于固体内部可以移动的离子。在锂离子电池中,离子可以从外部进入。因此存在一个问题,离子是如何穿过固体的,是通过连续的间隙位或空位从一侧传输到另一侧,还是通过与晶格内锂离子的交换传输,需要进一步澄清。不同的传输方式,与固体的微观缺陷结构有关。在讨论具体的扩散机制中,准确判断到底是采用哪种扩散机制并不容易。一个仔细研究过的例子是研究锂离子通过 Li_2CO_3 时的传输机制,利用同位素交换,结合二次离子质谱,通过第一性原理分子动力学计算对实验数据的拟合,推测在 Li_2CO_3 中通过踢出(knock-off)交换机制传输^[6-7],要比直接传输活化能更低^[5-6]。

当考虑锂离子在固体中的输运和扩散问题时,对于参与扩散的锂离子的来源,我们也认为有两种情况,一种是内源锂,也就是本身就在晶格位点中存在并可以移动的锂离子;另外一种为外源锂,也就是通过预锂化的方式(化学锂化或者电化学锂化)从外界向晶格位点、间隙位、非晶材料或者纳米复合物的界面处引入锂离子,或者在充放电过程中来自于电极材料的锂。

外源锂的一个典型例子是纳米复合物体系 LiF/Ti。在这个体系中, LiF 中含有一定的锂元素,但是 LiF 的离子键很强, LiF 晶格中的锂在电场作用下基本上是不可动的。通过对刚制备出来的 LiF/Ti 体系进行直流极化测试,也就是在体系两端加一个恒定电场,发现在电流响应中并没有与离子有关的迁移电流。而通过化学锂化的方式在 LiF/Ti 的体系中引入额外的锂元素,并再次对这个体系进行直流极化测试,发现在电流响应曲线的开始阶段,

出现了一段明显对应于离子迁移的衰减电流。这个例子说明,外源的锂离子可以沿着 LiF 和 Ti 的界面进行传输。

从以上对于外源锂的简单介绍可以看出,一种本身不含锂元素或者含有锂元素但是本身的锂离子电导率不太高的材料和体系,可能由于存在界面而传导外来的锂离子。因此在具体的离子输运特性研究中,需要仔细分析材料中的内源锂与外源锂的输运特性。

10 尺寸效应对固体中离子输运的影响

离子在介质中输运的最短时间与扩散距离的平方成正比,与扩散系数成反比[式(32)],离子在电极固相中的扩散一般是电极反应的最慢步骤。当材料的尺寸显著降低时,如电极颗粒的直径由 10 μm 降低到 100 nm,离子输运的最短时间将缩短 4 个数量级,这将显著提高电极的电子、离子的输运、存储、反应的动力学速率,进而提高电池的功率密度。

$$\tau \propto \frac{L^2}{D} \quad (32)$$

同时,考虑到单位质量的物质,其比表面积与尺寸成反比关系,小尺寸材料具有较大的比表面积,这使得在同样质量的情况下,小尺寸材料允许更高的单位面积电流密度。

纳米材料具有较高的缺陷密度,对于纳米尺寸的颗粒而言,具有较高的表面能,因此热力学不稳定。研究表明,在充放电过程中,纳米颗粒之间由于离子的迁移、扩散会出现显著地团聚、融合,发生电化学团聚现象^[73, 83-84]。同时,如前所述,纳米碳负极材料由于表面能较高,表面积较大,SEI 膜的生成会不可逆消耗大量来自正极的锂。此外,研究发现,纳米正极材料 LiCoO_2 在电解液中浸泡甚至会自发形成表面电子绝缘层^[85],在没有 SEI 膜显著影响的情况下,小尺寸材料显示出显著的动力学优势^[86-87]。 LiFePO_4 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的嵌脱锂电极电位避开了电解质的氧化还原分解电位,并且化学性质稳定。因此 LiFePO_4 ^[88] 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 由于尺寸效应具有的动力学优势得以显现出来。

因此,电极材料的纳米化虽然可以显著改善离子的输运特性,但必须同时考虑到纳米化后引起的热力学不稳定及其带来的一系列问题。

11 结 语

在锂离子电池中,涉及到锂离子在电极材料、电解质及其界面中的输运,离子的输运特性与锂离子电池的功率密度密切相关,掌握离子在固体中的输运特性对于设计和开发材料、提高电池性能具有十分重要的意义。

目前,离子在固体中输运的诸多机制还未明晰,如固体中离子传输的通道,离子和电子的相互作用、离子与骨架原子的相互作用、离子与离子之间、离子与杂质原子之间的相互作用如何影响离子的输运特性,外源锂在固体中输运的微观机制,固体中浓度梯度和电场梯度建立的微观机制,如何驱动内在和外来的离子在固体中运动,在垂直于及平行于表面和界面的离子输运行为,固-固界面处离子从一相进入另一相的微观过程,具有高离子电导率材料的结构和组成特点,如何设计材料使得在利用尺寸效应带来的动力学优势的同时,减少热力学不稳定性带来的负面影响。这些都需要进行进一步的研究。

输运问题是锂离子电池的核心问题之一,本文主要介绍了现有的输运机制,在后续讨论正极、负极、电解质、全固态电池时会继续就具体的材料进一步展开相关论述。

参 考 文 献

- [1] Maier J. Physical Chemistry of Ionic Materials : Ions and Electrons in Solids[M]. New Jersey : John Wiley & Sons , 2004.
- [2] Agrawal R , Gupta R. Superionic solid : Composite electrolyte phase—An overview[J]. *Journal of Materials Science* , 1999 , 34(6) : 1131-1162.
- [3] Wang J C , Gaffari M , Choi S. Ionic-conduction in beta-alumina-potential-energy curves and conduction mechanism[J]. *Journal of Chemical Physics* , 1975 , 63 (2) : 772-778.
- [4] Van D V A , Ceder G. Lithium diffusion in layered Li_xCoO_2 [J]. *Electrochemical and Solid State Letters* , 2000 , 3 (7) : 301-304.
- [5] Wolf M L. Observation of solitary-wave conduction in a molecular—Dynamics simulation of the superionic conductor Li_3N [J]. *Journal of Physics C : Solid State Physics* , 1984 , 17 (10) : L285-L288.
- [6] Ihara S , Suzuki K. Molecular-dynamics study of Li_3N [J]. *Physics Letters A* , 1985 , 110 (5) : 265-268.
- [7] Shi S Q , Lu P , Liu Z Y , et al. Direct calculation of Li-ion transport

- in the solid electrolyte interphase[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (37): 15476-15487.
- [8] Shi S Q, Qi Y, Li H, *et al.* Defect thermodynamics and diffusion mechanisms in Li_2CO_3 and implications for the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117 (17): 8579-8593.
- [9] Park M, Zhang X C, Chung M, *et al.* A review of conduction phenomena in Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (24): 7904-7929.
- [10] Mehrer H. Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes[M]. Berlin: Springer Press, 2010.
- [11] Mclean D. Grain Boundaries in Metals[M]. London: Oxford University Press, 1957.
- [12] Heitjans P, Indris S. Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics[J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2003, 15 (30): R1257-R1289.
- [13] Barsoukov A E, Macdonald J R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [14] Dudney N J. Effect of interfacial space-charge polarization on the ionic-conductivity of composite electrolytes[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1985, 68 (10): 538-545.
- [15] Uvarov V N F, Isupov V P, Sharma V, *et al.* Effect of morphology and particle-size on the ionic conductivities of composite solid electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 1992, 51 (1-2): 41-52.
- [16] Liang C C. Conduction characteristics of lithium iodide aluminum oxide solid electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1973, 120 (10): 1289-1292.
- [17] Bunde A, Dieterich W, Roman E. Dispersed ionic conductors and percolation theory[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55 (1): 5-8.
- [18] Jow T, Wagner J B. The effect of dispersed alumina particles on the electrical conductivity of cuprous chloride[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, 126 (11): 1963-1972.
- [19] Sato H, Kikuchi R. Cation diffusion and conductivity in solid electrolytes.I[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1971, 55(2): 677-702.
- [20] Sato H. Theoretical background for the mixed alkali effect[J]. *Solid State Ionics*, 1990, 40-41 (2): 725-733.
- [21] Sato H, Ishikawa T, Funke K. Frequency-dependence of ionic-conductivity in interacting lattice gas systems[J]. *Solid State Ionics*, 1992, 53-56: 907-923.
- [22] Sato H, Datta A. Frequency-dependence of ionic-conductivity in lattice-gas models[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 72: 19-28.
- [23] Sato H, Datta A, Ishikawa T. Kinetics of relaxation process of hopping ionic conduction in lattice gas models[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88: 1319-1323.
- [24] Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1993, 22 (2): 111-195.
- [25] Ngai K L, Jain H. Conductivity relaxation and spin-lattice relaxation in lithium and mixed alkali borate glasses—Activation enthalpies, anomalous isotope-mass effect and mixed alkali effect[J]. *Solid State Ionics*, 1986, 18-19: 362-367.
- [26] Cohen M H, Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1959, 31 (5): 1164-1169.
- [27] Gibbs J H, Dimarzio E A. Nature of the glass transition and the glassy state[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1958, 28(3): 373-383.
- [28] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, *et al.* A lithium superionic conductor[J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10 (9): 682-686.
- [29] Wagner C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1975, 10: 3-16.
- [30] Lee D K, Yoo H I. Electron-ion interference and onsager reciprocity in mixed ionic-electronic transport in TiO_2 [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97 (25): 255901-255904.
- [31] Amundsen B, Rozi R J, Islam M S. Atomistic simulation studies of lithium and proton insertion in spinel lithium manganates[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101 (41): 8156-8163.
- [32] Morgan D, Van D V A, Ceder G. Li conductivity in Li_xMPO_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni) olivine materials[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7 (2): A30-A32.
- [33] Ouyang C, Shi S, Wang Z, *et al.* First-principles study of Li-ion diffusion in LiFePO_4 [J]. *Physical Review B*, 2004, 69 (10): 104303-104307.
- [34] Van D V A, Ceder G. Lithium diffusion mechanisms in layered intercalation compounds[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97: 529-531.
- [35] Koyama Y, Tanaka I, Adachi H, *et al.* First principles calculations of formation energies and electronic structures of defects in oxygen-deficient LiMn_2O_4 [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 (1): A63-A67.
- [36] Suzuki K, Oumi Y, Takami S, *et al.* Structural properties of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ as investigated by molecular dynamics and density functional theory[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, 39 (7B): 4318.
- [37] Wolverton C, Zunger A. Cation and vacancy ordering in Li_xCoO_2 [J]. *Physical Review B*, 1998, 57 (4): 2242.
- [38] Goodenough J B. Design considerations[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69 (3): 184-198.

- [39] Ouyang X , Lei M , Shi S , *et al.* First-principles studies on surface electronic structure and stability of LiFePO_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds* , 2009 , 476 (1) : 462-465.
- [40] Maxisch T , Zhou F , Ceder G. An initio study of the migration of small polarons in olivine Li_xFePO_4 and their association with lithium ions and vacancies[J]. *Physical Review B* , 2006 , 73 (10) : 104301.
- [41] Sun Y , Lu X , Xiao R , *et al.* Kinetically controlled lithium-staging in delithiated LiFePO_4 driven by the Fe center mediated interlayer Li-Li interactions[J]. *Chemistry of Materials* , 2012 , 24 (24) : 4693-4703.
- [42] Dokko K , Mohamedi M , Fujita Y , *et al.* Kinetic characterization of single particles of LiCoO_2 by AC impedance and potential step methods[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2001 , 148 (5) : A422-A426.
- [43] Barker J , Pynenburg R , Koksang R , *et al.* An electrochemical investigation into the lithium insertion properties of Li_xCoO_2 [J]. *Electrochimica Acta* , 1996 , 41 (15) : 2481-2488.
- [44] Levasseur S , Ménétrier M , Delmas C. On the dual effect of Mg doping in LiCoO_2 and $\text{Li}_{1-\delta}\text{CoO}_2$: Structural, electronic properties, and ^7Li MAS NMR studies[J]. *Chemistry of Materials* , 2002 , 14 (8) : 3584-3590.
- [45] Marzec J , Świerczek K , Przewoźnik J , *et al.* Conduction mechanism in operating a LiMn_2O_4 cathode[J]. *Solid State Ionics* , 2002 , 146 (3) : 225-237.
- [46] Molenda J , Kucza W. Transport properties of LiMn_2O_4 [J]. *Solid State Ionics* , 1999 , 117 (1) : 41-46.
- [47] Saidi M , Barker J , Koksang R. Thermodynamic and kinetic investigation of lithium insertion in the $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel phase[J]. *Journal of Solid State Chemistry* , 1996 , 122 (1) : 195-199.
- [48] Cao F , Prakash J. A comparative electrochemical study of LiMn_2O_4 spinel thin-film and porous laminate[J]. *Electrochimica Acta* , 2002 , 47 (10) : 1607-1613.
- [49] Shi S , Liu L , Ouyang C , *et al.* Enhancement of electronic conductivity of LiFePO_4 by Cr doping and its identification by first-principles calculations[J]. *Physical Review B* , 2003 , 68 (19) : 195108.
- [50] Xu Y N , Chung S Y , Bloking J T , *et al.* Electronic structure and electrical conductivity of undoped LiFePO_4 [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters* , 2004 , 7 (6) : A131-A134.
- [51] Prosini P P , Lisi M , Zane D , *et al.* Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. *Solid State Ionics* , 2002 , 148 (1-2) : 45-51.
- [52] Wang C , Hong J. Ionic/electronic conducting characteristics of LiFePO_4 cathode materials the determining factors for high rate performance[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters* , 2007 , 10 (3) : A65-A69.
- [53] Ma J , Wang C , Wroblewski S. Kinetic characteristics of mixed conductive electrodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources* , 2007 , 164 (2) : 849-856.
- [54] Wu Y , Rahm E , Holze R. Carbon anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources* , 2003 , 114 (2) : 228-236.
- [55] Noel M , Suryanarayanan V. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes[J]. *Journal of Power Sources* , 2002 , 111 (2) : 193-209.
- [56] Zhang S , Xu K , Jow T. Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells[J]. *Electrochimica Acta* , 2002 , 48 (3) : 241-246.
- [57] Funabiki A , Inaba M , Ogumi Z , *et al.* Impedance study on the electrochemical lithium intercalation into natural graphite powder[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 1998 , 145 (1) : 172-178.
- [58] Tang X C , Pan C Y , He L P , *et al.* A novel technique based on the ratio of potentio-charge capacity to galvanic-charge capacity (RPG) for determination of the diffusion coefficient of intercalary species within insertion-host materials : Theories and experiments[J]. *Electrochimica Acta* , 2004 , 49 (19) : 3113-3119.
- [59] Yang H , Bang H J , Prakash J. Evaluation of electrochemical interface area and lithium diffusion coefficient for a composite graphite anode[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2004 , 151 (8) : A1247-A1250.
- [60] Wang Q , Li H , Huang X , *et al.* Determination of chemical diffusion coefficient of lithium ion in graphitized mesocarbon microbeads with potential relaxation technique[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2001 , 148 (7) : A737-A741.
- [61] Levi M , Markevich E , Aurbach D. The effect of slow interfacial kinetics on the chronoamperometric response of composite lithiated graphite electrodes and on the calculation of the chemical diffusion coefficient of Li ions in graphite[J]. *The Journal of Physical Chemistry B* , 2005 , 109 (15) : 7420-7427.
- [62] Nuli Y , Yang J , Jiang Z. Intercalation of lithium ions into bulk and powder highly oriented pyrolytic graphite[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* , 2006 , 67 (4) : 882-886.
- [63] Flandrois S , Simon B. Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries[J]. *Carbon* , 1999 , 37 (2) : 165-180.
- [64] Dahn J. Phase diagram of Li_xC_6 [J]. *Physical Review B* , 1991 , 44 (17) : 9170-9177.
- [65] Levi M , Aurbach D. Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements

- and modeling of electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101 (23): 4641-4647.
- [66] Zhang S S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162 (2): 1379-1394.
- [67] Abe K, Miyoshi, Hattori T, *et al.* Functional electrolytes : Synergetic effect of electrolyte additives for lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184 (2): 449-455.
- [68] Ota H, Sato T, Suzuki H, *et al.* TPD-GC/MS analysis of the solid electrolyte interface (SEI) on a graphite anode in the propylene carbonate/ethylene sulfite electrolyte system for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97 (1): 7-13.
- [69] Aurbach D, Ein-eli Y, Markovsky B, *et al.* The Study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries II. Graphite electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142 (9): 2882-2890.
- [70] Peled E, Golodnitsky D, Ardel G. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144 (8): L208-L210.
- [71] Zaghib K, Simoneau M, Armand M, *et al.* Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 300-305.
- [72] Kasavajjula U, Wang C, Appleby A J. Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163 (2): 1003-1039.
- [73] Li H, Huang X J, Chen L Q, *et al.* The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135 (1-4): 181-191.
- [74] Sun J, Tang K, Yu X, *et al.* Overpotential and electrochemical impedance analysis on Cr_2O_3 thin film and powder electrode in rechargeable lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179 (40): 2390-2395.
- [75] Akridge J R, Balkanski M. Solid State Microbatteries[M]. New York: Plenum Publishing Corporation, 1988.
- [76] Wakihara M. Recent developments in lithium ion batteries[J]. *Materials Science and Engineering : Reports*, 2001, 33(4): 109-134.
- [77] Zaghib K, Charest P, Guerfi A, *et al.* Safe Li-ion polymer batteries for HEV applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134 (1): 124-129.
- [78] Knauth P. Ionic conductor composites : Theory and materials[J]. *Journal of Electroceramics*, 2000, 5 (2): 111-125.
- [79] Hull S. Superionics : Crystal structures and conduction processes[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2004, 67 (7): 1233-1300.
- [80] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451: 652-657.
- [81] Quartarone E, Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries : Recent advances and perspectives[J]. *Chemical Society Review*, 2011, 40 (5): 2525-2540.
- [82] Wanger C. The theory of the warm-up process[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1933: 21-25.
- [83] Li H, Shi L, Lu W, *et al.* Studies on capacity loss and capacity fading of nanosized SnSb alloy anode for Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 (8): A915-A922.
- [84] Li H, Shi L, Wang Q, *et al.* Nano-alloy anode for lithium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148 (3): 247-258.
- [85] Liu N, Li H, Wang Z, *et al.* Origin of solid electrolyte interphase on nanosized LiCoO_2 [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9 (7): A328-A331.
- [86] Maier J. Nanoionics : Ion transport and electrochemical storage in confined systems[J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4 (11): 805-815.
- [87] Aric A S, Bruce P, Scrosati B, *et al.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4 (5): 366-377.
- [88] Gibot P, Casas-cabanas M, Laffont L, *et al.* Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale Li_xFePO_4 [J]. *Nat. Mater.*, 2008, 7 (9): 741-747.