

采用 PITT 与 EIS 技术测定锂离子电池正极材料 LiFePO₄ 中锂离子扩散系数

曲 涛^{1,2}, 田彦文³, 翟玉春³

(1. 中山大学 物理科学与工程技术学院, 广州 510275;

2. 江门三捷电池实业有限公司 博士后工作站, 江门 529000;

3. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 采用恒电位间歇滴定法(PITT)和电化学阻抗谱技术(EIS)测定锂离子电池正极材料 LiFePO₄ 中 Li⁺扩散系数。结果表明: 随着嵌锂量的变化, 锂离子的扩散系数(D_{Li^+})先出现一个极大值, 然后出现一个极小值, 随后随嵌锂量的增加而增大; 扩散系数在 10^{-13} cm²/s~ 10^{-16} cm²/s 数量级范围内变化; 2 种方法计算得到的扩散系数在数量级上相符合。

关键词: LiFePO₄; 扩散系数; PITT; EIS

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Measurement of diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄ cathode material for Li-ion battery by PITT and EIS

QU Tao^{1,2}, TIAN Yan-wen³, ZHAI Yu-chun³

(1. School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Postdoctoral Workstation, Jiangmen JJJ Battery Co. Ltd., Jiangmen 529000, China;

3. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The chemical diffusion coefficient of Li-ion in LiFePO₄ cathode material was measured by potentiostatic intermittent titration technique (PITT) and electrochemical impedance spectrum (EIS). The results show that the diffusion coefficient ranges in 10^{-13} – 10^{-16} cm²/s. With the change of Li content the diffusion coefficient appears an extremely large value firstly, latter appears a minimum, then increases. The calculated values by PITT are in agreement with those by EIS.

Key words: LiFePO₄; diffusion coefficient; potentiostatic intermittent titration technique(PITT); electrochemical impedance spectrum(EIS)

锂离子二次电池以其高能量密度、高放电电压、比容量大和自放电率低等优点迅速在便携式计算机、移动电话等小型电器领域取代了传统电池^[1]。LiFePO₄ 正极材料具有原料资源丰富、价格便宜、无吸湿性、无毒、环境友好、热稳定性好和安全性高等优点, 其理论容量是 170 mA·h/g, 相对于锂金属负极的稳定放电平台为 3.4 V 左右^[2]。

锂离子的扩散系数是评价电极活性材料的一个重

要参数。电化学研究中, 根据 Fick 第二定律, 可用多种方法测定锂离子的扩散系数, 常用的电化学测试方法有电流脉冲弛豫法(CPR)、电位脉冲弛豫法(PPR)^[3]、恒电流间歇滴定法(GITT)^[4]、电化学阻抗谱法(EIS)^[5]、恒电位间歇滴定法(PITT)^[6]和电位阶跃法(PSCA)^[7]。其中, CPR 技术、PPR 技术、GITT 技术、PITT 技术和 PSCA 技术适用于电极过程的控制步骤为扩散控制; EIS 技术可以通过不同的频率范围来分析电极过程的

速率控制步骤, 对于一些速率控制步骤难以确定的电极反应, EIS 技术是一种非常有效的方法。Shaju 等^[8]分别采用 EIS 和 GITT 技术测定了锂离子在 $\text{Li}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ 中的扩散系数为 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 而且研究发现采用 GITT 测得的扩散系数比采用 EIS 方法测得的小。Levi 等^[9]采用 PITT 和 EIS 方法研究了 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 嵌脱锂动力学过程, 发现锂离子化学扩散系数与电位有关, 且电荷转移阻抗随嵌锂电位的升高而减小。

在以上研究方法中, GITT 和 EIS 技术已经被应用到锂离子在 LiFePO_4 正极材料中的扩散系数研究中^[10-13], 而 PITT 法的相关应用研究却未见报道。本文作者采用恒电位间歇滴定法(PITT)和电化学阻抗谱技术(EIS), 对锂离子在 LiFePO_4 材料中的扩散系数进行研究。

1 实验

1.1 电极的制备与实验电池的装配

实验所用活性物质为优化合成工艺条件下制备的橄榄石型 LiFePO_4 ^[14]。

将活性物质、导电剂炭黑和粘合剂聚偏氟乙烯, 按质量比 80:10:10 比例混合, 加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)调匀, 均匀涂布在铝箔上, 烘干后辊压, 剪成 1 cm^2 工作电极(正极)片; 采用金属锂片作辅助电极(负极)和参比电极; 电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (质量比为 1:1)。

采用 1286 Electrochemical Interface 和 1255 HF Frequency Response Analyzer 进行电池材料的 PITT 和 EIS 研究。在进行 PITT 测试前, 先对实验电池以 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ (对工作电极)的电流密度经一次充放电, 对电池材料进行电化学活化, 静置 12 h, 当电池的开路电位在 30 min 内的变化不超过 0.1 mV 时, 即认为电极基本达到平衡。测试时, 对工作电极施加阶跃电位 $\Delta E = E_1 - E_2$, 得到电流对时间的计时电流曲线($I-t$ 曲线), 当电流衰减到小于最大阶跃电流的 1% 时, 终止该次阶跃实验, 阶跃电位控制在 30 mV 之内。将电池静置一段时间, 当电极基本达到平衡, 再进行下一次 PITT 测试。进行电池材料的交流阻抗研究时, 频率变化范围为 0.01 Hz~100 kHz, 正弦波交流电压扰动信号的幅值为 5 mV, 每次进行测试之前, 先测试电池的开路电位, 当电池的开路电位在 30 min 内的变化不超过 0.1 mV, 即认为电极基本达到平衡, 进行材料的电化学阻抗谱测试。

1.2 PITT 法测定锂离子扩散系数(D_{Li^+})的基本原理

根据 Fick 第二定律, 平面电极的一维有限扩散模型为

$$\frac{\partial c_{\text{Li}^+}}{\partial t} = D_{\text{Li}^+} \frac{\partial^2 c_{\text{Li}^+}}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中 x 为锂离子从电解质/氧化物电极的界面扩散进入电极的距离; c_{Li^+} 为锂离子扩散至 x 处的浓度; t 为扩散时间; D_{Li^+} 为锂离子的扩散系数。根据文献[15], 这一扩散问题的解为

$$c_{\text{Li}^+}(x, t) = c_s - (c_s - c_0) \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2n+1} \sin \left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L} \right] \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{Li}^+} t}{4L^2} \right] \right\} \quad (2)$$

式中 L 为电极上活性物质的厚度; c_0 为电极活性物质上锂离子的初始浓度; c_s 为锂离子在电极表面的浓度。

锂离子在电解质/氧化物电极的界面的浓度梯度所决定的电流为

$$I(t) = -ZF D_{\text{Li}^+} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3)$$

由式(2)和(3)得到:

$$I(t) = \frac{2ZFS(c_s - c_0)D_{\text{Li}^+}}{L} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{\text{Li}^+} t}{4L^2} \right] \quad (4)$$

式中 Z 为活性物质的得失电子数; F 为法拉第常数; S 为工作电极的活性物质与电解质接触的电极活性表面积; $c_s - c_0$ 为在阶跃下产生的锂离子的浓度变化。

在较长的时间条件下 ($D_{\text{Li}^+} t / (4L^2) > 0.1$), 对式(4)进行合理的近似, 取其首项得到:

$$I(t) = I_0 \exp \left(- \frac{\pi^2 D_{\text{Li}^+} t}{4L^2} \right) \quad (5)$$

$$I_0 = \frac{2ZFS(c_s - c_0)D_{\text{Li}^+}}{L} \quad (6)$$

以 $\ln I(t) - t$ 作图, 从其线性部分的斜率通过式(7)计算锂离子在活性材料中的扩散系数 D_{Li^+} :

$$D_{\text{Li}^+} = - \frac{d \ln(I)}{dt} \frac{4L^2}{\pi^2} \quad (7)$$

1.3 EIS 法测定锂离子扩散系数(D_{Li^+})的基本原理

根据平面电极的半无限扩散阻抗模型^[16]可知:

Warburg 阻抗 Z_w 可表示为

$$Z_w = \sigma(1-j)\omega^{-1/2} = Z' - jZ'' \quad (8)$$

式中 σ 是与浓度无关的 Warburg 系数; ω 为角频率。

对于 Fick 第二定律, Ho 等^[17]根据平面电极的半无限阻抗模型来求解, 结合 Fick 第一定律、EIS 测试条件下的阻抗计算式和 Butler-Volmer 方程可得到 Warburg 系数 σ 的计算公式:

$$\sigma = \frac{V_m(dE/dn)}{\sqrt{2ZFS}\sqrt{D_{\text{Li}^+}}} \quad (9)$$

式中 V_m 为活性物质的摩尔体积; E 为开路电位; n 为活性材料中的嵌锂量; S 为电极的活性物质表面积; F 为法拉第常数; Z 为扩散离子所带的电荷数。

2 结果与讨论

2.1 PITT 法研究 LiFePO_4 电极材料中锂离子扩散系数

图 1 所示为 LiFePO_4 在不同的嵌锂条件下, 采用恒电位阶跃的计时电流曲线(温度为 20°C)。图 2 所示为图 1 在 60 s 内的 $\ln(I)-t$ 曲线。电位的阶跃幅度为 $\Delta E=30\text{ mV}$, 电极活性物质的涂层厚度为 $L=30\text{ }\mu\text{m}$ 。图 3 所示为根据式(7)和 $\ln(I)-t$ 曲线的斜率计算出的不同嵌锂条件下的扩散系数, LiFePO_4 的扩散系数为 $10^{-13}\text{ cm}^2/\text{s}\sim 10^{-16}\text{ cm}^2/\text{s}$ 数量级。由图 3 可以看出($x=1$ 为锂离子完全脱出态, $x=0$ 为锂离子完全嵌入态, 该图由右向左看), LiFePO_4 电极材料在嵌锂过程中先后

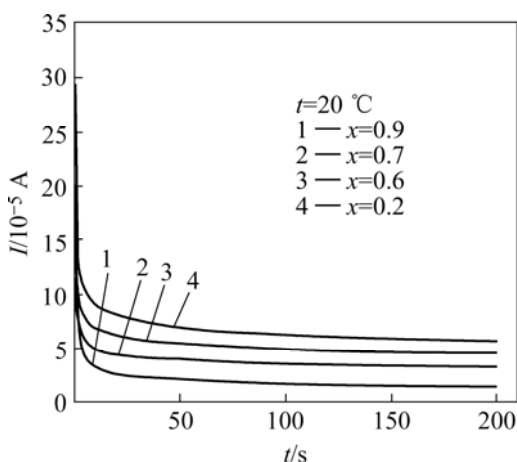


图 1 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 电极的电位阶跃测试的计时电流曲线

Fig.1 Plot of chronoamperometry obtained by step voltage of $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$

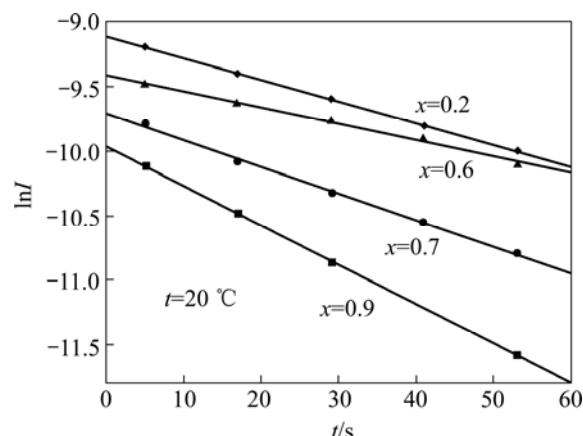


图 2 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 电极的 $\ln I-t$ 曲线

Fig.2 Plot of $\ln I$ and t for $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$

出现极大值和极小值, 这可能是由于以下原因造成的:

1) 电极活性材料在进行电化学过程时存在电化学活化过程, 在这一过程中扩散系数会随嵌锂量的增加而增大; 2) 随着锂离子嵌入量的增大, 材料逐渐由单相转变为两相共存区, 而两相共存区的扩散系数要小于单相区, 因而形成极大值。当锂离子嵌入量大于 $0.65(x < 0.35)$ 后, 活性材料逐渐向单相区转变, 扩散系数逐渐增大, 因而出现了极小值。

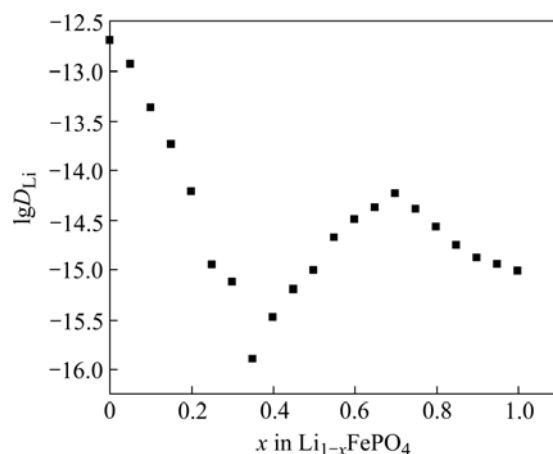


图 3 PITT 法测定的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 扩散系数与嵌锂量的关系

Fig.3 Plot of lithium chemical diffusion coefficients obtained by PITT as function of lithium content x in $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$

2.2 电极材料的阻抗特性

图 4 所示为 LiFePO_4 在不同嵌锂量条件下的阻抗谱。由图 4 可以看出, 在嵌锂初始阶段, 随着嵌锂量的增加材料的阻抗增大, 达到一定值后便随着嵌锂量的增大, 阻抗开始逐渐变小。这是由于在初始阶段, 随着嵌锂量增加, 材料的电学极化增大, 阻抗变大,

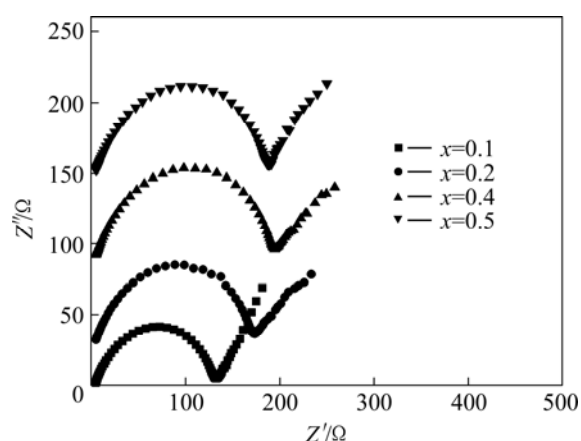


图4 不同嵌锂量的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 阻抗谱

Fig.4 Impedance spectra for $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ at various lithium content x

当阻抗达到极大值后,随着电化学过程的进行,材料被逐渐活化,阻抗开始降低。

2.3 EIS 法测得的电极材料的扩散系数

图5所示为 LiFePO_4 的库仑滴定曲线。图6所示为嵌锂量为 0.1 ($x=0.9$) 时, Warburg 阻抗实部与角频率平方根的关系图。根据式(8),用 Warburg 阻抗实部对与角频率平方根作图,如图6所示,可得到一定嵌锂量条件下的 Warburg 系数 σ ,在确定 Warburg 系数 σ 和 dE/dn 后,由式(9)可求得活性材料的化学扩散系数。由于电极活性物质涂层较薄 ($30\text{ }\mu\text{m}$),因而采用电极的几何表面积代替。

采用 EIS 法测定的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 的扩散系数 D_{Li^+} 与嵌锂量的关系如图7所示。由图可知,锂离子在 LiFePO_4

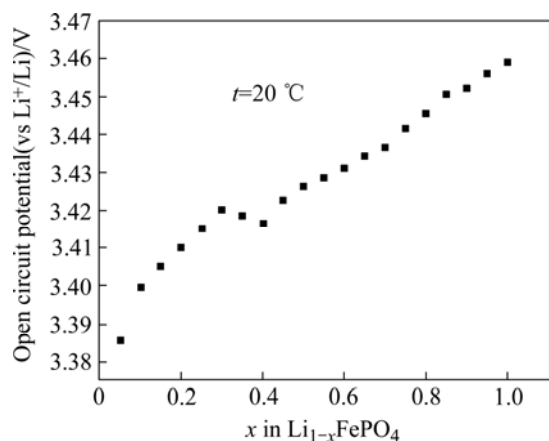


图5 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 库仑滴定曲线

Fig.5 Quasi-equilibrium potential vs Li^+/Li in $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ as function of lithium content x

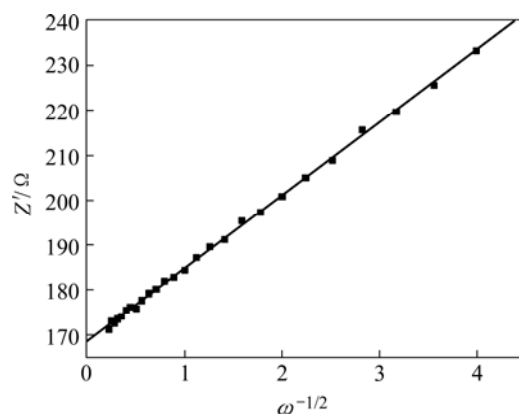


图6 $\text{Li}_{0.1}\text{FePO}_4$ Warburg 阻抗实部与角频率方根的关系

Fig.6 Plot of imaginary resistance as function of inverse square root of angular speed for $\text{Li}_{0.1}\text{FePO}_4$

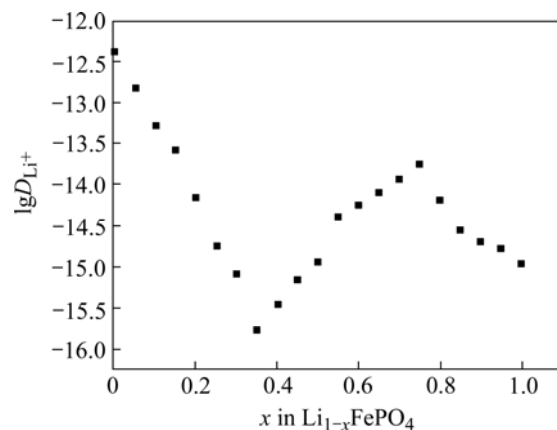


图7 EIS 法测定的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 化学扩散系数与嵌锂量的关系

Fig.7 Plot of lithium chemical diffusion coefficients obtained by EIS as function of lithium content x in $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$

活性材料中的化学扩散系数的变化范围在 $10^{-13}\text{ cm}^2/\text{s}$ ~ $10^{-16}\text{ cm}^2/\text{s}$ 之间。与 PITT 测试得到的趋势相似 ($x=1$ 为锂离子完全脱出态, $x=0$ 为锂离子完全嵌入态,该图由右向左看), 曲线中 D_{Li^+} 先出现一个极大值, 后出现一个极小值, 随后随嵌锂量的增加而增大。这可能是由于电化学活化过程与相间相互转化共同作用的结果。

表1对采用 PITT 和 EIS 法测得的活性材料的 D_{Li^+} 进行了比较。由表1可知,采用电化学阻抗谱技术得到的 D_{Li^+} 与 PITT 法得到的 D_{Li^+} 数量级相同。

3 结论

1) 随着嵌锂量的变化, 扩散系数 D_{Li^+} 先出现一

表 1 采用 PITT 和 EIS 法测得的 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 扩散系数**Table 1** Chemical diffusion coefficients of lithium in $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ calculated by PITT and EIS/($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

x	PITT	EIS
0.1	4.39×10^{-14}	5.21×10^{-14}
0.2	6.24×10^{-15}	6.96×10^{-15}
0.4	3.42×10^{-16}	3.61×10^{-16}
0.6	3.26×10^{-15}	5.67×10^{-15}
0.9	1.33×10^{-15}	2.02×10^{-15}

个极大值, 后出现一个极小值, 随后增大。扩散系数在 $10^{-13}\text{cm}^2/\text{s} \sim 10^{-16}\text{cm}^2/\text{s}$ 范围内变化。

2) PITT 和 EIS 法计算得到的数值在数量级上相符合。

REFERENCES

- [1] Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4271–4301.
- [2] Padhi A K, Nanjundawamy K S, Masquelier C, Okada S, Goodenough J B. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(5): 1609–1613.
- [3] 吴梅银, 王建明, 张鉴清, 曹楚南. 掺锰氢氧化镍的结构与电化学性能[J]. 物理化学学报, 2005, 21(5): 523–527.
WU Mei-yin, WANG Jian-ming, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Structure and electrochemical performance of Mn-substituted nickel hydroxide[J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2005, 21(5): 523–527.
- [4] Liu P, Wu H Q. Diffusion of lithium in carbon[J]. Solid State Ionics, 1996, 92(1/2): 91–97.
- [5] Umeda M, Dokko K, Fujita Y, Mohamedi M, Uchida I, Selman J R. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode(part I): Graphitized carbon[J]. Electrochimica Acta, 2001, 47(6): 885–890.
- [6] Deiss E. Spurious potential dependence of diffusion coefficients in Li^+ insertion electrodes measured with PITT[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(25): 4027–4034.
- [7] Bohnke C, Bohnke O, Fourquet J L. Electrochemical intercalation of lithium into $\text{LiLaNb}_2\text{O}_7$ [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1151–1158.
- [8] Shaju K M, Rao G V S, Chowdari B V R. Electrochemical Kinetic Studies of Li-ion in O_2 -structured $\text{Li}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ and $\text{Li}_{(2/3)+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ and $\text{Li}_{2/3+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ by EIS and GITT[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(1): A1–A13.
- [9] Levi M D, Salitra G, Markovsky B. Solid-state electrochemical kinetics of li-ion intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: Simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(4): 1279–1289.
- [10] Prosini P P, Lisi M, Zane D, Pasquali M. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1/2): 45–51.
- [11] Choi D, Kumta P N. Surfactant based sol-gel approach to nanostructured LiFePO_4 for high rate Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 163(2): 1064–1069.
- [12] Ma J X, Wang C S, Wroblewski S. Kinetic characteristics of mixed conductive electrodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(2): 849–856.
- [13] Hong J, Wang C S, Kasavajjula U. Kinetic behavior of LiFeMgPO_4 cathode material for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(2): 1289–1296.
- [14] Qu T, Tian Y W, Ding Y, Zhong C Y, Zhai Y C. Optimized synthesis technology of LiFePO_4 for Li-ion battery[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(3): 583–588.
- [15] 刘恩辉. 锂离子电池正极材料钒氧基化合物的制备及电化学性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004: 100–101.
LIU En-hui. Research on preparation and electro-chemical performance of vanadium oxides-based compound as cathode materials in secondary lithium ion battery[D]. Changsha: Central South University, 2004: 100–101.
- [16] Pyun S I, Bae J S. The AC impedance study of electrochemical lithium intercalation into porous vanadium oxide electrode[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(6): 919–925.
- [17] Ho C, Raistrick I D, Huggins R A. Application of AC techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films[J]. J Electrochem Soc, 1980, 127(2): 343–350.

(编辑 李向群)