库仑法和电化学阻抗法测量 $LiFePO_4$ 锂离子扩散系数

王连亮[1,2],马培华[1],张 琨[1,2],高成花[1,2],阎春燕[1,2]
(1.中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008;
2.中国科学院研究生院,北京 100039)

摘 要:库仑法和电化学阻抗法是测量锂离子扩散系数有效的测量手段。以实验室自制的 $LiFePO_4$ 为实验电池正极材料,介绍如何用库仑法和阻抗法测试并计算电极材料的锂离子扩散系数。库仑法计算得到锂离子扩散系数由 $Li_{1-x}FePO_4$($x=0$)的 9.6×10^{-9} cm²·s⁻¹变化为 $Li_{1-x}FePO_4$($x=0.7$)的 1.1×10^{-11} cm²·s⁻¹。用阻抗法的两种模型,分别计算了 $Li_{1-x}FePO_4$($x=0.65$)的电池材料的锂离子扩散系数,结果分别是 8.5×10^{-11} cm²·s⁻¹和 3.1×10^{-12} cm²·s⁻¹。三种方法的计算结果接近。

关键词:库仑滴定;电化学阻抗;锂离子扩散系数;正极材料;锂离子电池
中图分类号:O646.21;O646.54 文献标识码:A 文章编号:1008-858X(2009)03-0052-04

近年来,锂离子电池在各种便携式电子产品中得到广泛应用,并逐渐开发为电动车使用的动力电源。电极材料是制约锂离子电池实际应用的重要因素,而锂离子扩散能力又直接影响到其电化学反应动力学。一些锂离子电池正极材料(如 $LiFePO_4$)因锂离子扩散速率低而限制其实际应用,所以,各国的科研人员正采用不同方式改善锂离子电池电极材料的锂离子扩散能力。锂离子扩散由内部因素与外部因素决定[1],外因包括颗粒尺寸、分布与形貌等,内因主要指锂离子扩散系数。

本文以实验室自制的 $LiFePO_4$ 为锂离子电池正极材料,用库仑法和交流阻抗法测量计算了电极材料的锂离子扩散系数。$LiFePO_4$ 在电池充放电过程中,嵌入物的浓度单调变化,电化学反应属于局部归整的固态嵌入反应,由于电子—离子之间的强烈相互作用,存在不同的固态相变,多种相态的存在使得锂离子扩散系数(作为组成的函数)的意义变得非常不清楚。在此情况下,库仑法和电化学阻抗法成为测量锂离子扩散系数有效的测量手段,他们可以反映出嵌入物质间相互作用的强度(长程和短程)[2]。

1 实 验

1.1 电池的组装

将制得的活性物质($LiFePO_4$/C)过 400目筛,与乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)按 85∶8∶7的质量比混合均匀,涂在集流器上,70 ℃真空干燥 8 h。隔膜为 celgard2400聚丙烯多孔膜,电解液为 1.0 mol·L⁻¹ $LiPF_6$/EC—DMC(1∶1)在氩气手套箱内组装电池。

1.2 电池材料的表征和测试

用 Mastersizer 2000 激光粒度仪进行粒度分析,以水做分散剂。用 LAND(蓝电,武汉

收稿日期:2008-10-16;修回日期:2009-03-04
基金项目:青海省重点科技攻关项目(2006-G-168)资助
作者简介:王连亮,(1980-),男,在读博士生,主要研究方向为锂离子电池电极材料。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

金诺电子有限公司）电池测试系统，取新组装的电池，静置 24 h以 45μA·cm^{-2}电流密度进行库仑滴定，终止电压为 4.2 V，记录不同时间下的电压。用德国 Thales电化学工作站进行电化学交流阻抗测试，频率测试范围为 10 mHz~100 kHz，扰动振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

因制得的产物团聚现象严重，实验中进行了粒度分析。粒度分析报告表明，团聚后的平均粒径是 5.855 μm。团聚现象使产物粒径增大，锂离子的扩散路径增长。因为锂离子的扩散能力与颗粒粒径的平方成反比，与锂离子扩散系数成正比（D/r^2）[1]，所以团聚现象降低了锂离子的扩散能力。本文主要介绍如何用库仑滴定法和阻抗法测试计算电极材料的锂离子扩散系数。

2.1 库仑法

室温下实验电池的库仑滴定 $E-x$曲线如图 1所示。图中 x为每摩尔活性材料中脱出的锂离子的物质的量，对应的 x值由下式计算。

$$x=It/FW$$

I是恒定电流（A），t是充放电时间（s），F是法拉第常数（96 486 C·mol^{-1}），M是电池材料的摩尔质量，W是电池材料质量（g）。

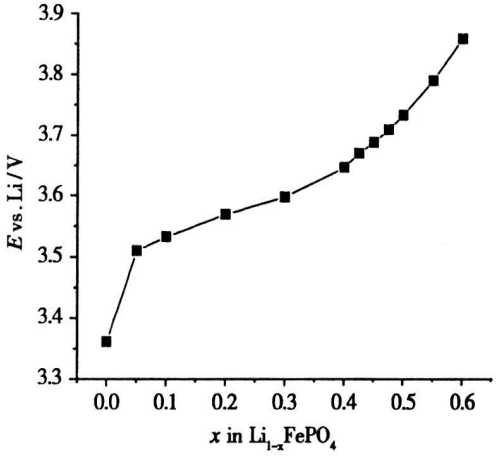

图 1 电压与 x的函数关系

Fig. 1 The quasi-equilibrium potential vs Li in $Li_{1-x}FePO_4$ as a function of x

库仑法计算锂离子扩散系数基于以下公式[1,3]。

$$D=\frac{4}{\pi}\left(\frac{IV_m}{SF}\right)^2\left(\frac{dE/dx}{dE/dt^{1/2}}\right)^2$$

I是恒定电流数值，S是电解液与样品的接触面积，F是法拉第常数，V_m是磷酸盐的摩尔体积，dE/dx是电量计滴定曲线斜率，$dE/dt^{1/2}$是短时瞬间电压变化斜率。

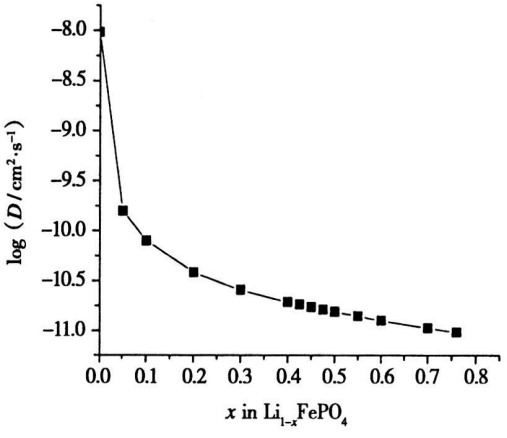

图 2 锂离子扩散系数的对数随 x的变化

Fig. 2 Logarithms of Li^+ diffiston coefficients as a fimction of x in $Li_{1-x}FePO_4$

由图 2可以看到，锂离子扩散系数随着锂离子的脱出而逐渐减小，由 $Li_{1-x}FePO_4$（$x=0$）的 9.6×10^{-9} cm^2·s^{-1}减小为 $Li_{1-x}FePO_4$（$x=0.7$）的 1.1×10^{-11} cm^2·s^{-1}。

2.2 电化学阻抗法

电化学阻抗法计算锂离子扩散系数主要有两种方法。图 3是实验电池材料的交流阻抗图谱，由一个半圆和一条斜线组成；半圆表示异相电荷转移电阻，低频区的斜线表示锂离子扩散的 warburg阻抗。基于 Goodenough等建议的理论模型[4-5]，由以下公式计算锂离子扩散系数。

$$D=\pi f_1 r^2/1.94$$

f_1意味着半无限扩散到有限扩散的过渡（图 3），r是样品的平均粒径。由上式计算 $D=8.5\times10^{-11}$ cm^2/s。

锂离子扩散系数也可由以下公式计算[6]。

$$D=R^2T^2/2A^2n^4F^4C^2\sigma^2$$

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

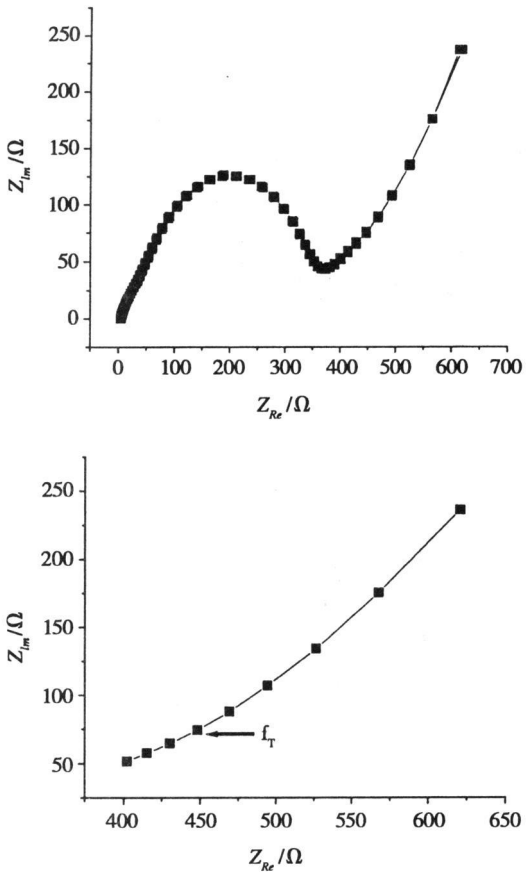

图 3 样品的交流阻抗图谱

Fig. 3 Impendence spectra of samples after 3 cycles

R是气体常数，T是绝对温度，A是电极表面积，n是每摩尔物质参与电极反应的转移电子数，C是电极中锂的浓度，σ是 warburg系数，与 Z_{Re}有如下关系。

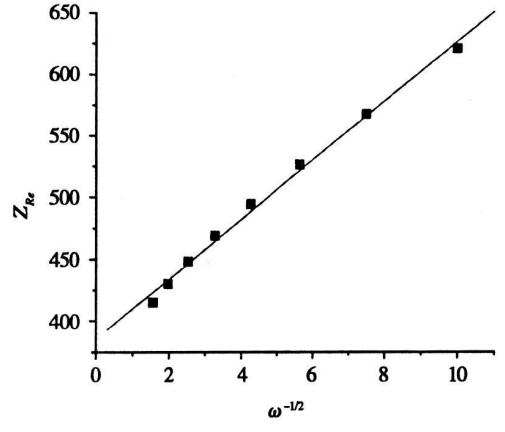

图 4 低频区，Z_{Re}与 $\omega^{-1/2}$的线性拟合

Fig. 4 Linear fit of the relation of Z_{Re} and $\omega^{-1/2}$ at low frequency

$$Z_{Re} = R_\Omega + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}$$

由线性拟合得（图 4）

$$Z_{Re} = 385.81585 + 24.00288\omega^{-1/2}。$$

计算得 $D_{Li} = 3.1\times10^{-12}\ cm^2/s$

3 结 论

以实验室自制的 $LiFePO_4$为实验电池正极材料，分别用库仑滴定法和阻抗法测试并计算了实验电池的锂离子扩散系数。库仑法计算得到锂离子扩散系数由 $Li_{1-x}FePO_4$（$x=0$）的 $9.6\times10^{-9}\ cm^2\cdot s^{-1}$变化为 $Li_{1-x}FePO_4$（$x=0.7$）的 $1.1\times10^{-11}\ cm^2\cdot s^{-1}$。用阻抗法的两种模型，分别计算了 $Li_{1-x}FePO_4$（$x=0.65$）的电池材料的锂离子扩散系数，结果分别是 $8.5\times10^{-11}\ cm^2\cdot s^{-1}$和 $3.1\times10^{-12}\ cm^2\cdot s^{-1}$。3种计算方法的结果接近，证明了 3种方法计算的锂离子扩散系数的准确性和有效性。

参考文献：

[1] Ma J X, Wang C, Wroblewski S, et al. Kinetic Characteristics of Mixed Conductive Electrodes for Lithium Ion Batteries [J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(2): 849—856.

[2] Prosini P P, Lisi M, Zane D, et al. Determination of Chemical Diffusion Coefficient of Lithium in $LiFePO_4$ [J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1—2): 45—51.

[3] Weppner W, Huggins R A. Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-conducting Electrodes and Application to the System Li_3Sb [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1977, 124(10): 1569—1578.

[4] Myung S T, Komaba S, Hirosaki N, et al. Emulsion Drying Synthesis of Olivine $LiFePO_4$/C Composites and Its Electrochemical Properties as Lithium Intercalation Material [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(24): 4213—4222.

[5] Thomas M G S R, Bruce P G, Goodenough J B. Lithium Mobility in the Layered Oxide $Li_{1-x}CoO_2$ [J]. Solid State Ionics, 1985, 17(1): 13—19.

[6] Liu H, Li C, Zhang H P, et al. Kinetic Study on $LiFePO_4$/C Nanocomposites Synthesized by Solid State Technique [J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(1): 717—720.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

Determination of Li-ion Diffusion Coefficient via Coulometric Titration and Electrochemical Impendence Method

WANG Lian-liang[1,2], MA Pei-hua[1], ZHANG Kun[1,2], GAO Cheng-hua[1,2], YAN Chun-yan[1,2]
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. The Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Li-ion diffusion coefficient can be effectively obtained from coulometric titration and electrochemical impendance method. The paper takes self-made $LiFePO_4$ as an example to calculate the Li-ion diffusion coefficient by using coulometric titration and electrochemical impendence method. The results of coulometric titration shows that it varies from 9.6×10^{-9} cm^2·s^{-1} to 1.1×10^{-11} cm^2·s^{-1} as a function of x in $Li_{1-x}FePO_4$ when x equals 0 to 0.7. Based on two different models of electrochemical impendance spectroscopy, the paper calculates the Li-ion diffusion coefficient of $Li_{1-x}FePO_4$ ($x=0.65$) and the results are 8.5×10^{-11} cm^2·s^{-1} and 3.1×10^{-12} cm^2·s^{-1} respectively. Three results are in good agreement.

Key words: Coulometric titration; Electrochemical impendence; Li-ion diffusion coefficient; Cathode material; Lithium ion battery

(上接第 51页)

Determination of Carbon, Iron and Phosphorus Content of $LiFePO_4$/C Composite

ZHANG Kun[1,2], DENG Xiao-chuan[1], WANG Lian-liang[1,2], SUN Zhi-zhong[1,2], SONG Shi-tao[1,2]
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: The authors determinated carbon content of $LiFePO_4$/C composite by gravimetric method and got sample solution for determination element content of $LiFePO_4$/C composite after removing carbon. The iron content is 33.88% and 33.77% respectively by EDTA titrimetric and spectrophotometry method, of which RSD is 0.1% and 0.6% respectively. The distinction of the two result is small, but the experiment precision of EDTA titrimetric method is remarkable higher than spectrophotometry method by F-test method. Additionally, the phosphorus content is 19.22% and 19.36% respectively by gravimetric method and spectrophotometry method, of which RSD is 1.81% and 1.89% respectively. The distinction of the two result is small, the experiment precision of gravimetric method and spectrophotometry method is not distinct by F-test, and is not distinct by t-test ($\alpha=0.10$) as well.

Key words: $LiFePO_4$/C composite; Gravimetric method; Titrimetric method; Spectrophotometry method

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk