

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 磷酸铁锂在饱和硝酸锂溶液中的电极过程动力学

黄可龙\* 杨 赛 刘素琴 王海波

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

**摘要:** 利用循环伏安法(CV)、充放电测试和恒电位间隙滴定技术(PITT)研究了 LiFePO<sub>4</sub> 在饱和 LiNO<sub>3</sub> 溶液中的电极过程动力学. 研究表明, LiFePO<sub>4</sub> 在饱和 LiNO<sub>3</sub> 溶液中具有良好的电化学可逆性, 其首次放电容量达 116.2 mAh·g<sup>-1</sup>, 首次充放电效率达 92%. CV 法估算出氧化峰和还原峰处锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 中的扩散系数分别为 4.3×10<sup>-11</sup> 和 3.8×10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. 采用 PITT 测定出锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 中的扩散系数随电位的变化规律, 其在充电平台附近达到最小值 5.5×10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>.

**关键词:** 水溶液锂离子电池; LiFePO<sub>4</sub>; 循环伏安法; 恒电位间隙滴定技术; 扩散系数

**中图分类号:** O646; TM912.9

## Kinetics of Electrode Processes of LiFePO<sub>4</sub> in Saturated Lithium Nitrate Solution

HUANG Ke-Long\* YANG Sai LIU Su-Qin WANG Hai-Bo

(College of Chemistry &amp; Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

**Abstract:** Kinetics of electrode processes of LiFePO<sub>4</sub> in saturated LiNO<sub>3</sub> solution was investigated by analyses of cyclic voltammetry (CV), charge/discharge test, and potentiostatic intermittent titration (PITT). The results showed that LiFePO<sub>4</sub> had good electrochemical reversibility in saturated LiNO<sub>3</sub> solution. The first discharge capacity was about 116.2 mAh·g<sup>-1</sup>, and its charge/discharge efficiency was 92%. The lithium diffusion coefficients, corresponding to anodic peak and cathodic peak in LiFePO<sub>4</sub>, obtained from CV were 4.3×10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> and 3.8×10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. The lithium diffusion coefficients obtained from PITT varied with potentials, and the lowest value was about 5.5×10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, coinciding with the voltage plateau region in the charge curves.

**Key Words:** Aqueous lithium-ion battery; LiFePO<sub>4</sub>; Cyclic voltammetry; Potentiostatic intermittent titration technique; Diffusion coefficient

水溶液锂离子电池是一类新型的二次电池<sup>[1-10]</sup>, 它使用水溶液电解液代替有机电解液, 避免了因有机电解液与电极材料反应形成枝晶而造成的燃烧、爆炸等安全事故, 其低电压电池如铅酸电池、碱锰电池等有很大的竞争潜力<sup>[10]</sup>.

考虑到水溶液中水的电化学分解, 选择具有合适锂嵌脱电位的材料作为水溶液锂离子电池的电极材料, 这是决定水溶液锂离子电池性能的关键<sup>[1]</sup>. 图 1 是锂离子浓度为 1 mol·L<sup>-1</sup> 时, 常见锂离子电池正

极材料对锂电位和水在不同 pH 值条件下的电压稳定区间. 当电位高于水的稳定区间时, 析氧反应发生. 当电位低于水的稳定区间时, 则发生析氢反应(电极存在过电位, 实际的析氢、析氧电位会相应偏低或偏高. 因此, 电池能够在更高的电压下工作). LiFePO<sub>4</sub> 具有橄榄石结构, 结构稳定性好. Li<sup>+</sup>在其中能可逆地嵌入/脱嵌, 工作电位适中(0.4 V vs NHE), 同时具有价格低廉、环境友好、循环寿命长等优点<sup>[11-13]</sup>. 如图 1 所示, LiFePO<sub>4</sub> 处于水的电位稳定

Received: July 31, 2006; Revised: September 12, 2006.

\*Corresponding author. Email: klhuang@mail.csu.edu.cn; Tel: +86731-8879850

国家教育部博士基金(50201014)资助项目

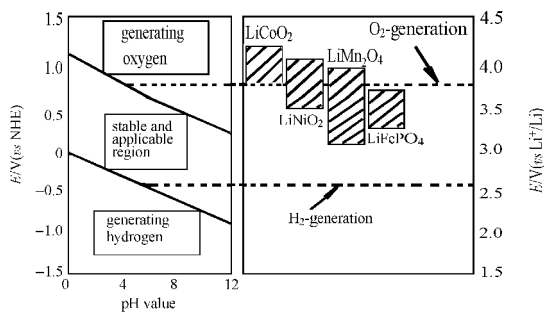


图1  $[\text{Li}^+]=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液中一些氧化物的嵌/脱锂电位值  
**Fig. 1 The potentials for  $\text{Li}^+$  de/intercalation for some oxide compounds relative to Li metal (right) and versus NHE (left) in  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Li}^+$  aqueous solution**  
 The  $\text{H}_2\text{O}$  stability region for the entire pH range is given on the left side and is also indicated by the dotted lines for a pH value of 7.

区间, 满足作为水溶液锂离子电池正极材料的要求。因此  $\text{LiFePO}_4$  作为水溶液锂离子电池的正极材料具有良好的应用前景。

在锂离子电池中, 能量的存储和输出是通过锂离子在电极材料中的嵌入和脱出来实现的。因此, 锂离子在活性材料中的扩散系数是电极脱嵌反应中的重要参数<sup>[4]</sup>。本文研究了  $\text{LiFePO}_4$  在饱和  $\text{LiNO}_3$  溶液中的充放电行为, 利用循环伏安法和恒电位间隙滴定法研究了锂离子在  $\text{LiFePO}_4$  材料中的扩散系数, 探讨了  $\text{LiFePO}_4$  在饱和硝酸锂溶液中的电极过程动力学。

## 1 实验部分

### 1.1 工作电极的制备

实验电池的电极按质量比  $\text{LiFePO}_4$ (ATL 公司): 乙炔黑(EB): 粘合剂(PTFE)=75:15:10 混合, 混合物在 20 MPa 下以不锈钢网作为电极的集流体, 压成  $1.0\text{ cm}\times 1.0\text{ cm}$  的电极片。在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h。进行电化学测试前将电极片在电解质中充分浸渍。

### 1.2 测试方法

本实验测试的模拟电池采用三电极体系, 其中工作电极为待测  $\text{LiFePO}_4$  电极材料, 对电极为铂电极, 参比电极用饱和甘汞电极(SCE)。为提高电极电位的测量精度, 实验引入盐桥。电解液为室温  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时的饱和  $\text{LiNO}_3$ (约  $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>。

循环伏安扫描范围为  $0\text{--}1.0\text{ V}$ (vs NHE)。充放电制度为以  $0.32\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  的电流充电至  $0.7\text{ V}$ , 紧接着恒压充电至电流下降到低于  $0.005\text{ mA}$ , 再恒流放电至  $-0.5\text{ V}$ 。恒电位间隙滴定技术在电位为  $0.54\text{--}0.56\text{ V}$  区间的电位阶跃幅度为  $5\text{ mV}$ , 其余部分电位

阶跃幅度为  $50\text{ mV}$ 。每次阶跃保持时间  $2\text{ h}$ , 记录阶跃过程中电流随时间的变化情况。测试仪器为 Solartron1480A, 所有实验均在室温  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 恒流充放电测试

图 2(a)给出了以  $0.32\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  电流进行充放电测试时,  $\text{LiFePO}_4$  在饱和  $\text{LiNO}_3$  溶液中的首次恒流充放电曲线。从图中可以看出, 首次放电比容量达  $116.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 首次充放电效率达  $92\%$ 。图 2(b)为前 20 次样品的充放电比容量随循环次数的变化。从图中可以看出, 随着循环次数的增加, 充放电比容量均逐渐下降, 第 20 次时测试样品的放电比容量仅为  $89\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率为  $76.6\%$ 。造成材料首次比容量远低于理论容量的原因类似于镍镉电池, 即充电过程中部分电流用于析氧副反应<sup>[6]</sup>; 而循环过程中不可逆容量损失是由于电解液中溶剂分子或离子进入电极材料中堵塞了部分锂离子扩散通道使电极材料的利用率下降。

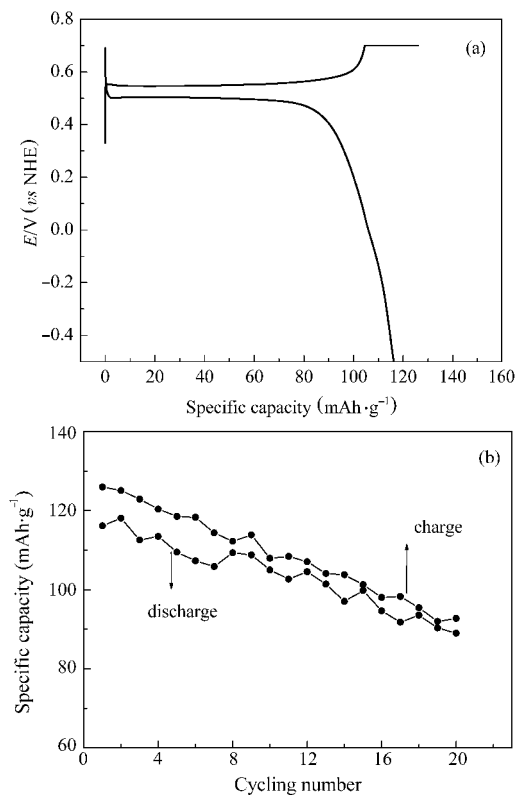


图2 饱和  $\text{LiNO}_3$  溶液中磷酸铁锂电极的首次恒流充放电曲线(a)及循环性能(b)

**Fig.2 (a) Initial charge-discharge curves and (b) cycling performance measured on  $\text{LiFePO}_4$  electrode in saturated  $\text{LiNO}_3$  solution**

因此选择合适的电解液 pH 值,对电极材料进行包覆处理,或者添加一些无机或者有机的添加剂来抑制副反应,是提高水溶液锂离子电池容量的有效途径<sup>[6]</sup>.

## 2.2 锂在磷酸铁锂中的扩散系数

### 2.2.1 循环伏安法

为研究  $\text{LiFePO}_4$  在饱和  $\text{LiNO}_3$  溶液中的充放电循环可逆性能,将模拟电池在室温下作慢速 CV 扫描,扫描速度为  $8 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ,扫描范围为  $0\text{--}1.0 \text{ V}$ (vs NHE),结果如图 3 所示.从图中可以看出,在扫描范围内,在  $0.552 \text{ V}$  和  $0.494 \text{ V}$  存在一对氧化还原峰(A 和 B), $\text{Li}^+$ 在  $\text{LiFePO}_4$  中的嵌脱过程为,放电时, $\text{Li}^+$ 从氧原子八面体中心位置嵌入;充电时锂离子脱嵌过程则正好相反.测试结果表明在低电流密度下, $\text{LiFePO}_4$  电极在饱和  $\text{LiNO}_3$  水溶液中的电化学可逆性较好. Manickam 等<sup>[15]</sup>采用 CV、XRD 和 XPS 研究了  $\text{LiFePO}_4$  电极在饱和  $\text{LiOH}$  水溶液中的电化学可逆性.他们发现在还原过程中, $\text{FePO}_4$  不会完全还原为  $\text{LiFePO}_4$ ,而是形成  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的混合物.因此选择合适的电解液是影响水溶液锂离子电池性能的关键之一.

图 4(a)是饱和  $\text{LiNO}_3$  电解液中  $\text{LiFePO}_4$  在不同扫描速度下的 CV 曲线.随着扫描速度的不同,电流峰形发生变化,扫描速度越大,峰电流越大.氧化峰和还原峰分别向正、负方向偏移,其间距  $\Delta E$  增大,这是因为锂离子在  $\text{LiFePO}_4$  中的扩散速度较小,在扫描速率较快时,电极表面的锂离子来不及扩散,促使极化增大而造成的(图4(a)箭头所示). Rho 等<sup>[16]</sup>认为对于扩散控制的电极反应,有如下关系式成立:

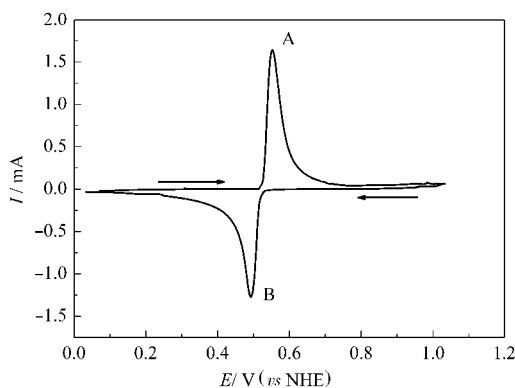


图 3 饱和  $\text{LiNO}_3$  溶液中磷酸铁锂电极的慢扫描循环伏安图

Fig.3 Slow scan rate cyclic voltammetry (SSCV) curves for  $\text{LiFePO}_4$  electrode in saturated  $\text{LiNO}_3$  solution  
scan rate  $8 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C^* \quad (1)$$

其中  $A$  为电极面积,  $D$  为锂离子的固相扩散系数,  $C^*$  为反应物本体浓度,  $n$  为反应得失电子数.从图 4(b)可知,随着扫描速度的增加,峰电流值  $i_p$  和扫描速度  $\nu^{1/2}$  成线性关系,表明在饱和  $\text{LiNO}_3$  溶液中锂离子在  $\text{LiFePO}_4$  的扩散过程是整个电池反应的控制步骤.利用图 4 中  $i_p\text{--}\nu^{1/2}$  的斜率则可近似求得不同峰位置下电极反应的扩散系数  $D$  值.本实验中  $A \approx 1 \text{ cm}^2$ ,  $n=1$ ,  $C^*$  计算如下:在  $\text{LiFePO}_4$  中每个单晶晶胞中有 4 个锂离子,单晶体积为  $2.92 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ <sup>[12]</sup>,则晶胞中锂离子的体相浓度  $C^* = 2.28 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ .根据式(1)求得 A, B 处锂离子的扩散系数分别为  $4.3 \times 10^{-11}$ ,  $3.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .即氧化还原反应对应的扩散系数基本在一个数量级上,这说明锂离子嵌脱的可逆性比较好.

### 2.2.2 恒电位间隙滴定技术(PITT)

PITT 测试中在研究电极上施加一定幅度的电位阶跃时,假设扩散系数  $D$  不随粒子浓度  $C$  而变化,锂离子嵌入平板电极仅在电解液-电极界面( $x=0$ )进行(锂离子不会从电极片反面渗透),即得:

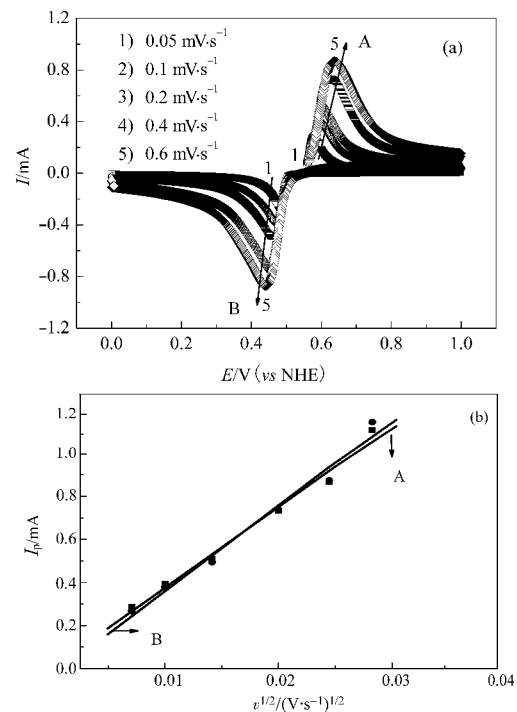


图 4 不同扫描速率下,  $\text{LiFePO}_4$  在饱和  $\text{LiNO}_3$  溶液中的循环伏安图(a),及峰电流与扫描速率的平方根关系(b)

Fig.4 Cyclic voltammograms of  $\text{LiFePO}_4$  electrode in saturated  $\text{LiNO}_3$  solution (a) at various voltage scan rates and (b) plot of peak current( $i_p$ ) vs  $\nu^{1/2}$

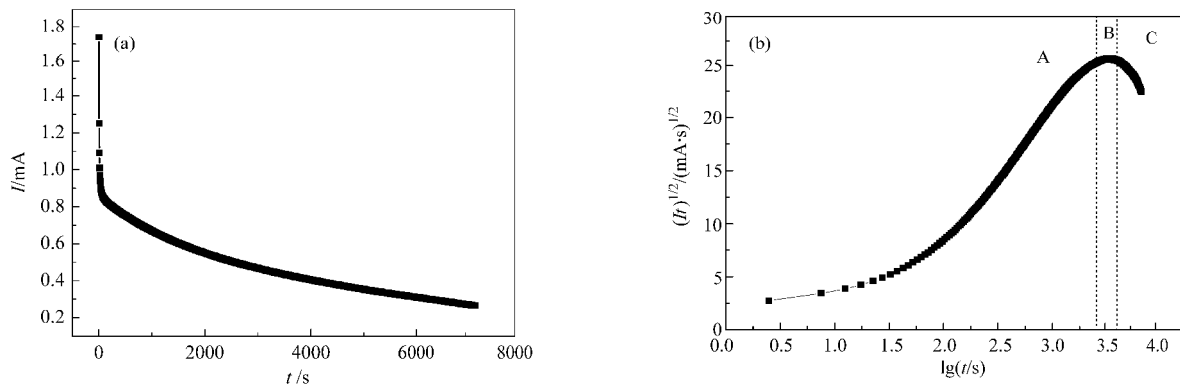


图5 饱和  $\text{LiNO}_3$  溶液中  $\text{LiFePO}_4$  电极的暂态电流-时间曲线(a)和  $(It)^{1/2}$ - $\lg t$  关系(b)

Fig.5 Current-time transient plots of (a)  $I$  vs  $t$  and (b)  $(It)^{1/2}$  vs  $\lg t$  for a potential step of 0.535–0.540 V (vs NHE), measured on  $\text{LiFePO}_4$  electrode in saturated  $\text{LiNO}_3$  solution

The different kinetic regions of the intercalation process are marked in the figure as A, B and C (see text)

$$I(t) = \frac{2nFS(C_s - C_o)D}{L} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (2)$$

当阶跃时间足够长 ( $t \gg L^2/D$ ) 时, 电流和时间满足以下线性关系:

$$\ln(I) = \ln\left(\frac{2nFAD\Delta C}{L}\right) - \left(\frac{\pi^2 D}{4L^2}\right)t \quad (3)$$

整理式(3)即可求得 PITT 测试电位阶跃过程中锂离子扩散系数  $D$ :

$$D = -\frac{d \ln(I)}{dt} \frac{4L^2}{\pi^2} \quad (4)$$

其中  $L$  是电极片厚度,  $A$  为电极片表面积,  $n$  为得失电子数,  $C_o$  为锂离子体相浓度,  $C_s$  为电极表面锂离子浓度,  $\Delta C$  为电位阶跃后电极内反应物浓度的变化,  $F$  为法拉第常数<sup>[6]</sup>.

为研究锂离子扩散系数  $D$  与电极电位之间的关系, 采用恒电位间隙滴定技术<sup>[16-20]</sup>来研究电位阶跃下, 电流和时间的变化关系. 图 5 (a) 为在饱和

$\text{LiNO}_3$  水溶液中,  $\text{LiFePO}_4$  电极电位从 0.535 V 阶跃至 0.540 V 时, 暂态电流随时间的变化曲线. 图 5(b) 为  $(It)^{1/2}$  随  $\lg t$  的变化曲线, 根据 Levi 等<sup>[20]</sup>的研究, A 区对应于锂离子在电极材料和电解液之间的传递过程; B 区  $(It)^{1/2}$  不随  $\lg t$  而变化, 对应于锂离子在电极材料中的半无限扩散过程, 其  $\ln(I)$  和  $t$  之间的关系满足式(4); C 区反映了锂离子在电极材料中的无限扩散过程.

图 6(a)为整理图 5(a)求得相应阶跃过程中  $\ln(I)$  与时间  $t$  的线性关系, 根据式(4)即可求出阶跃过程中的锂离子扩散系数. 图 6(b)为整个阶跃实验得出的扩散系数的对数值随电位变化关系. 从图中可知, 在充电平台附近的锂离子扩散系数达最低值  $5.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 这可能是因为在充电平台附近相变造成锂离子的一维扩散通道扭曲<sup>[20]</sup>, 使锂离子的扩散受到阻碍作用. 这一结果和 Proisini 等<sup>[21]</sup>研究在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$  (1:1) 的电解液中, 锂离子在

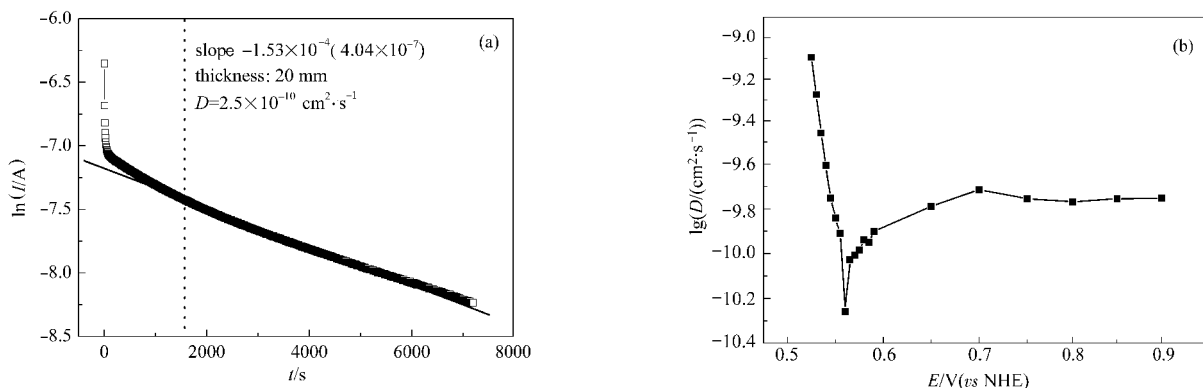


图6 饱和  $\text{LiNO}_3$  溶液中  $\text{LiFePO}_4$  在电位阶跃过程中  $\ln(I)$ - $t$  关系曲线(a)和锂离子扩散系数的对数值随电位的变化曲线(b)

Fig.6 (a) Plot of  $\ln(I)$  vs  $t$  from PITT measurements, and (b) the logarithmic plot of lithium ion diffusion coefficients vs potentials measured on  $\text{LiFePO}_4$  electrode in saturated  $\text{LiNO}_3$  solution

(a) the linear fit is according to the Eq. (4), the  $\text{Li}^+$  diffusion coefficient was calculated from the slope of the linear fit.

LiFePO<sub>4</sub> 电极中的扩散系数时, 在相变区域的锂离子扩散系数具有最低值是相一致的. 他们用恒流间隙滴定法(GITT)和交流阻抗法(EIS)研究得出锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 中的扩散系数约为  $1.8 \times 10^{-14}$ – $2.2 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. 两者在数量级上差别较大, 这是因为在水溶液体系中电极表面不会生成 SEI 膜, 电极材料与电解液直接充分接触, 更有利于锂离子向电极材料体相的扩散, 这是水溶液锂离子电池的优势所在.

### 3 结 论

在饱和 LiNO<sub>3</sub> 溶液中, 锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 电极中的嵌脱具有良好的电化学可逆性. 首次放电容量达 116.2 mAh·g<sup>-1</sup>. 循环伏安法测定出氧化峰和还原峰处锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 中的扩散系数分别为  $4.3 \times 10^{-11}$  和  $3.8 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. 恒电位间隙滴定测试结果表明锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 中的扩散系数在充电平台附近达到最小值, 可见相变过程会导致材料一维通道的扭曲, 阻碍锂离子的扩散.

### References

- Li, W.; Dahn, J. R.; Wainwright, D. S. *Science*, **1994**, **264**: 1115
- Li, W.; Mckinnon, W. R.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**(9): 2310
- Li, W.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(6): 1742
- Zhang, M. J.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(9): 2730
- Eftekhari, A. *Electrochim. Acta*, **2001**, **47**: 495
- Wang, G. X.; Zhong, S.; Bradhurst, D. H.; Dou, S. X.; Liu, H. K. *J. Power Sources*, **1998**, **74**: 198
- Wang, Y. G.; Xia, Y. Y. *Electrochemistry Communications*, **2005**, **7**(11): 1138
- Wang, P.; Yang, H.; Yang, H. Q. *J. Power Sources*, **1996**, **63**(2): 275
- Lee, J. W.; Pyun, Su. II. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**: 753
- Köhler, J.; Makihara, H.; Uegaito, H.; Inoue, H.; Toki, M. *Electrochim. Acta*, **2000**, **46**: 59
- Mi, C. H.; Cao, G. X.; Zhao, X. B. *Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, **21**(4): 116 [米常焕, 曹高勋, 赵新兵. 无机化学学报, **2005**, **21**(4): 116]
- Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(4): 1188
- Takahashi, M.; Tobishima, S.; Takei, K.; Sakurai, Y. *J. Power Sources*, **2001**, **97–98**: 508
- Tang, X. C.; Huang, B. Y.; He, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(9): 957 [唐新村, 黄伯云, 贺跃辉. 物理化学学报, **2005**, **21**(9): 957]
- Manickam, M.; Singh, P.; Thurgate, S.; Prince, K. *J. Power Sources*, **2006**, **158**: 646
- Rho, Y. H.; Kanamura, K. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**(9): A1406
- Rho, Y. H.; Kanamura, K. *J. Solid State Chemistry*, **2004**(177): 2094
- Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E.; Teller, H. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**(9): 3024
- Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, **421**(1–2): 79
- Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 4630
- Prosini, P. P.; Lisi, M.; Zane, D.; Pasquali, M. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**(1): 45