

2015-12-23

## Fast and Accurate Evaluation of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials by Single Particle Microelectrode

Fu-qing WANG

Yi-min WEI

Yu-zhuan SU

Bing-wei MAO

Kai WU

Feng-gang ZHAO

Chun-lei CHEN

*See next page for additional authors*

---

### Recommended Citation

Fu-qing WANG, Yi-min WEI, Yu-zhuan SU, Bing-wei MAO, Kai WU, Feng-gang ZHAO, Chun-lei CHEN, Xing-lu LI, Jin CHONG. Fast and Accurate Evaluation of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials by Single Particle Microelectrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(6): 150714.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150714

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss6/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

---

# Fast and Accurate Evaluation of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials by Single Particle Microelectrode

## Authors

Fu-qing WANG, Yi-min WEI, Yu-zhuan SU, Bing-wei MAO, Kai WU, Feng-gang ZHAO, Chun-lei CHEN, Xing-lu LI, and Jin CHONG

## Corresponding Author(s)

Jin CHONG(ChongJ@ATLBattery.com)

DOI: 10.13208/j.electrochem.150714

Artical ID:1006-3471(2015)06-0566-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(6): 566-571

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# LiFePO<sub>4</sub> 单颗粒电化学本征性能的 快速精确评测

王福庆<sup>1</sup>, 魏奕民<sup>1</sup>, 苏育专<sup>1</sup>, 毛秉伟<sup>2</sup>, 吴 凯<sup>1</sup>,

赵丰刚<sup>1</sup>, 陈春雷<sup>2</sup>, 李行璐<sup>1</sup>, 种 晋<sup>1\*</sup>

(1. 宁德时代新能源科技有限公司, 福建 宁德 352100;

2. 厦门大学 化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 通常需要将电活性材料与导电剂、粘接剂等辅助物质混合后, 制成复合电极来评测材料的电化学性能, 但辅助物质和复合电极结构可能影响评测结果的准确性. 由于单颗粒微电极可选取单一颗粒进行测试, 无需加入添加剂材料, 因此, 采用单颗粒微电极评测材料性能可以得到材料的本征性能. 同时, 单颗粒微电极还可以实现对材料的快速、精确评测. 本文利用单颗粒微电极方法测试了球形 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒的循环伏安特性、循环稳定性和动力学性能. 结果表明, 单颗粒微电极可以 20 mV·s<sup>-1</sup> 的速率快速扫描、精确测试, 测得锂离子在该颗粒中的扩散系数约为 2.4~3.2×10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, 电化学反应的控制步骤为锂离子的固相扩散控制. 另外, LiFePO<sub>4</sub> 颗粒在该单颗粒微电极构成的电池中表现出良好的循环稳定性. 这些显示了单颗粒微电极在电极材料特性研究中的可行性.

**关键词:** LiFePO<sub>4</sub>; 单颗粒微电极; 循环伏安曲线; 锂离子扩散系数

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

锂离子电池已广泛应用于消费电子类产品和小型电动工具中, 并成为储能电池和动力电池的备选之一. 为进一步提高锂离子电池的性能, 已有多种新型电极材料见诸研究报道. 因此, 需要准确评测所开发材料的本征性能, 使其真正满足锂离子电池的发展. 目前, 主要将开发的电极材料与一定比例的导电剂、粘结剂混合后, 涂覆在集流体上制成复合电极, 然后对材料进行评测. 导电剂的电导率、稳定性、分散性以及粘结剂对活性物质的粘附能力、对锂离子迁移的阻碍作用、自身降解等, 均可能在一定程度上影响着对电极活性材料本征性质的评测. 同时, 所制成的电极为多孔电极也是粘结剂、导电剂、活性材料、电解液多相共存的电极, 该电极内反应物/产物浓度、电势及电流密度的分布均具有不均匀性, 也会影响对材料本征性质的评测.

以单个颗粒作为待测电极, 可排除导电剂、粘结剂和极片结构的影响, 同时微小的电极尺寸可

大大减小 *IR* 降和双层电容, 有望得到材料的本征性能, 并且大大降低双层电容还可实现快速测试. 单颗粒微电极技术曾广泛用于评估镍氢电池材料<sup>[1-2]</sup>. Uchida 等最早将该技术用于评测 LiCoO<sub>2</sub> 和 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等锂离子电池的电活性材料<sup>[3]</sup>, 循环伏安测试结果表明单颗粒微电极可以快速精确地评测材料, 扫描速率可达 10 mV·s<sup>-1</sup>, 为复合电极常用扫速的 200 倍<sup>[3]</sup>. 此后, 单颗粒微电极相继被用于评测 LiNiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>、MCMB<sup>[5]</sup>、多孔碳<sup>[6]</sup>、Si<sup>[7]</sup> 等电极材料的电化学性能和动力学参数.

LiFePO<sub>4</sub> 是极具潜力的锂离子动力和储能电池正极材料之一, 对其本征性质的认识尤为重要. 采用复合电极评测其性能, 辅助材料和极片结构的影响使测试结果偏离其本征性能, 且测试速率较慢. 以扣式电池测试为例, 采用常规扫速 0.05 mV·s<sup>-1</sup>, 在 2.5~4.2 V 之间扫描仅 1 周循环伏安就需 18.9 h, 且测试所得 LiFePO<sub>4</sub> 固相中锂离子的扩散系数范围较宽, 相差 2~3 个数量级<sup>[8-10]</sup>. 因此, 需

使用单颗粒微电极测试 LiFePO<sub>4</sub> 材料. Munakata 等采用单颗粒微电极技术,研究了 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒在 30 °C 时的倍率性能,并利用极化曲线得到了扩散控制条件下锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 固相中的扩散系数<sup>[1]</sup>. Zhao 等采用准随机组合式单颗粒电极研究了 LiFePO<sub>4</sub> 的循环伏安特性,利用循环伏安曲线计算得到了锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 固相中的扩散系数<sup>[2]</sup>. 但是,准随机组合式单颗粒电极中仍需要加入一定量的导电剂和粘结剂,可能会干扰测试 LiFePO<sub>4</sub> 的本征性能. Huang 等则去掉导电剂,研究了 LiFePO<sub>4</sub> 单颗粒的循环伏安特性<sup>[3]</sup>,但其以 PVDF 为粘结剂将待测 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒固定在载体上,仍不能排除粘结剂对 LiFePO<sub>4</sub> 材料性能的影响.

本文采用单颗粒微电极测试了锂离子电池正极材料 LiFePO<sub>4</sub> 的本征性能,彻底排除了导电剂和粘结剂的影响,在高扫速下研究了球形 LiFePO<sub>4</sub> 单颗粒的循环伏安特性、循环稳定性和动力学性能.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(98%, by mass)、双氧水(30%, by mass)、3-氨丙基三甲氧基硅烷、甲苯、丙酮均为分析纯,溶液用双重蒸馏水配制. LiCoO<sub>2</sub> 和 LiFePO<sub>4</sub> 均为商业化产品,其中 LiCoO<sub>2</sub> 近似球形,粒径 D<sub>50</sub> 为 15 μm, LiFePO<sub>4</sub> 为球形颗粒, D<sub>50</sub> 为 12 μm. 电解液为 1 mol·L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/EC+PC(EC:PC = 1:1, V/V). 使用显微镜(MC-55, 广州明美)监控待测颗粒及微电极;使用微操作手(MP-225, Sutter Instrument Company)移动微电极;使用 Ivium(CompactState10800, Ivium Technologies)电化学工作站,在手套箱中进行电化学测试.

### 1.2 微电极的制备及清洗

将直径 10 μm 的 Pt 丝密封在玻璃毛细管中,以铜丝为导线,二者之间通过导电银胶连接. 然后打磨抛光玻璃管的端面和侧面使其呈针尖形(玻璃半径与 Pt 丝半径比值应小于 5). 使用前,将上述微电极置于 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中进行电化学清洗,扫描速率为 50 mV·s<sup>-1</sup>,电势范围为 -0.22 ~ 1.22 V.

### 1.3 载体的制备及颗粒分散

将盖玻片于 Piranha 洗液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:双氧水 = 3:1)中浸泡 12 h 后,以去离子水清洗,并用 N<sub>2</sub> 吹干.

然后将其浸泡在 3-氨丙基三甲氧基硅烷的甲苯溶液中 4 h,再以大量甲苯清洗,以去除未接枝的氨基硅烷. 最后,将待测电极颗粒分散在硅烷化处理的盖玻片上,利用氨基硅烷中游离的氨基与金属元素成键,固定待测颗粒.

### 1.4 单颗粒微电极测试步骤

单颗粒微电极测试装置如图 1 所示. 通过显微镜监控待测颗粒及微电极,利用微操作手移动微电极,使其与单个颗粒接触. 然后以待测颗粒为工作电极,锂带为对电极和参比电极,1 mol·L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>/EC+PC(EC:PC = 1:1, V/V)为电解液,对待测颗粒进行测试. 所用微电极针形尖端的侧面和端面分别如图 1A 和 1B 所示,待测 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒则如图 1C 所示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法可行性验证

分别采用扣式电池和单颗粒微电极测试得到了 LiCoO<sub>2</sub> 的循环伏安曲线,如图 2 所示. 其中,单颗粒微电极的扫描速率为 20 mV·s<sup>-1</sup>,扫描电势范围 3 ~ 4.4 V. LiCoO<sub>2</sub> 粉末与导电剂、粘结剂混合后涂覆在 Al 集流体上,制成复合电极,然后组装成扣式电池,以 0.05 mV·s<sup>-1</sup> 在 3 ~ 4.35 V 扫描得到循环伏安曲线. 从单颗粒微电极测试得到的循环伏安曲线中可观察到 3 对明显的氧化/还原峰,分别为 3.95/3.85 V、4.08/4.05 V 和 4.18/4.15 V. 其中,3.95/3.85 V 的氧化还原峰对应锂离子在 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> (0 < x < 0.5) 层间的脱出/嵌入,而 4.08/4.05 V 和 4.18/4.15 V 处的两个氧化还原峰则对应结构有序到无序的转变,这一结果与文献报道一致<sup>[9]</sup>. 但扣式电池测试所得到的峰宽化,3 个氧化峰和还原峰分别融合在一起,这表明单颗粒微电极技术可以对电极材料颗粒进行精确测试,且单颗粒微电极的扫描速率为 20 mV·s<sup>-1</sup>,为扣式电池扫描速率的 400 倍,因此单颗粒微电极可对材料进行快速精确评测.

### 2.2 LiFePO<sub>4</sub> 单颗粒的循环伏安曲线

图 3 是 LiFePO<sub>4</sub> 单颗粒的循环伏安曲线,扫描速率为 20 mV·s<sup>-1</sup>,电势范围为 2.5 ~ 4.2 V. 由图 3A 可知,CV 曲线在 3.55 V 和 3.31 V 分别出现明显的氧化峰和还原峰,分别对应锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 固相中的脱出和嵌入. CV 曲线的抖动可能是由测试

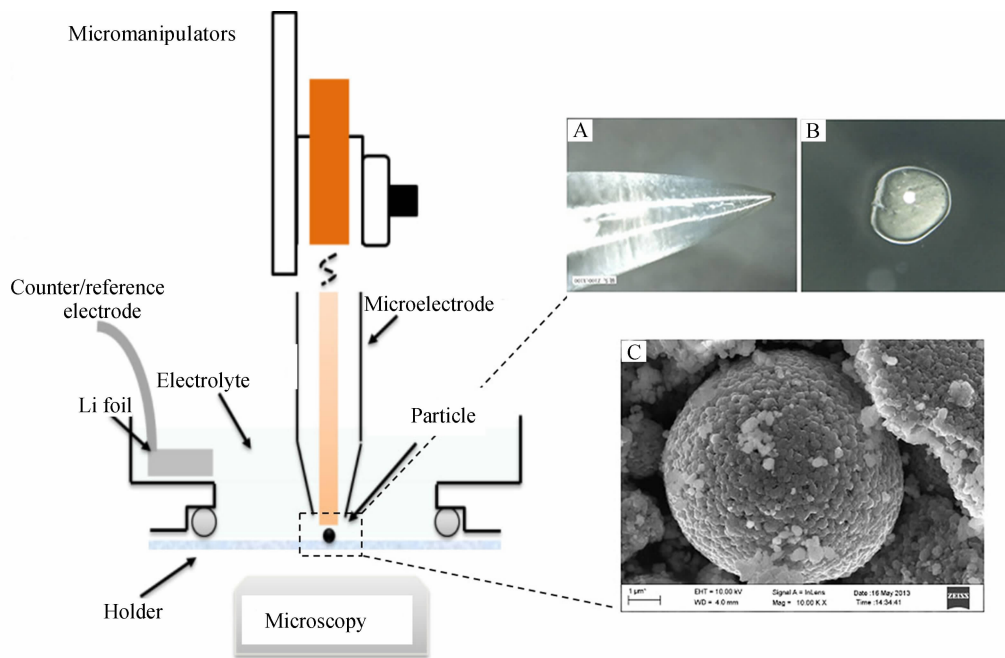


图 1 单颗粒微电极装置示意图

A. 所用微电极尖端的侧面; B. 所用微电极尖端的端面; C. 待测  $\text{LiFePO}_4$  颗粒

Fig. 1 Schematic illustration of setup for single particle microelectrode measurement

A. Side view of microelectrode tip; B. End face of microelectrode tip; C.  $\text{LiFePO}_4$  particle

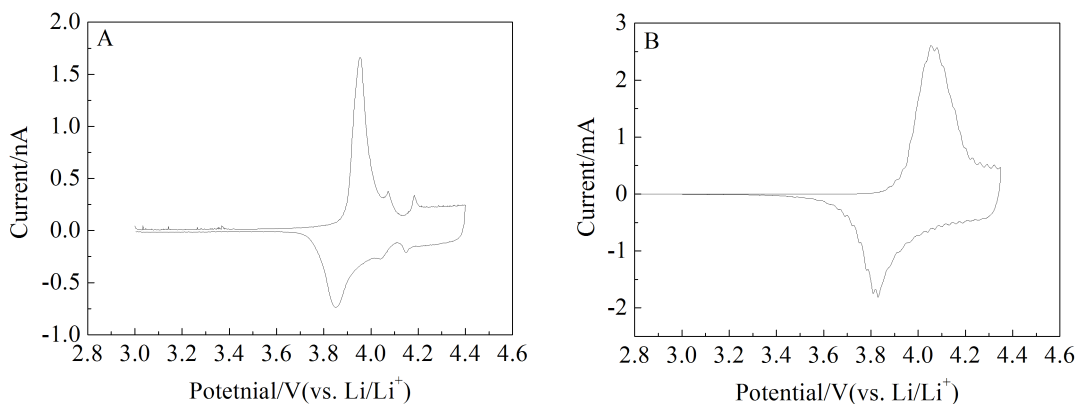


图 2 单颗粒微电极(A)和复合电极(B)测试得到的  $\text{LiCoO}_2$  的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of  $\text{LiCoO}_2$  measured by single particle microelectrode (A) and composite electrode (B)

仪器的精度引起的,也可能是由于周围环境的扰动短暂影响了颗粒与电极的接触.提高电化学工作站的精度或减少周围环境的扰动,应能消除此抖动. Huang 等以 PVDF 为粘结剂,采用单颗粒微电极测试了  $\text{LiFePO}_4$  颗粒的循环伏安曲线,其 CV 曲线的氧化峰和还原峰分别为 3.8 V 和 3.2 V<sup>[13]</sup>,这表明粘结剂可阻碍锂离子在  $\text{LiFePO}_4$  固相中嵌入和脱出反应.图 3B 为  $\text{LiFePO}_4$  单颗粒第 2、100 和 200 周的循环伏安曲线.从第 2 周至 200 周,氧

化、还原峰的峰电流和峰电势均无明显变化,表明  $\text{LiFePO}_4$  具有良好的循环稳定性.

### 2.3 $\text{LiFePO}_4$ 单颗粒的动力学性能

图 4 是  $\text{LiFePO}_4$  单颗粒在不同扫描速率时的循环伏安曲线.扫描速率分别为  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,电势范围均为 2.5 ~ 4.2 V.由图 4A 可以看出,增加扫描速率, $\text{LiFePO}_4$  单颗粒的氧化峰和还原峰的电势均增大.该图中 CV 曲线的抖动也可以采用更高精度的电化学工作站或减少周围

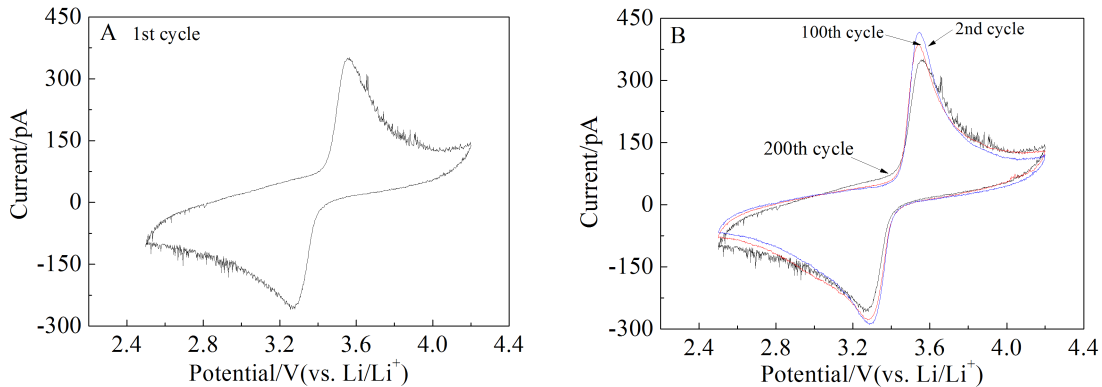


图 3 LiFePO<sub>4</sub> 单颗粒的循环伏安曲线 A. 第 1 周; B. 第 2、100、200 周

Fig. 3 Cyclic voltammograms of LiFePO<sub>4</sub> single particle A. The first cycle; B. The 2nd, 100th, and 200th cycles

环境扰动等方法予以消除. 以扫速的平方根为横坐标, 与氧化峰电流作图, 得图 4B. 从图 4B 中可见, 对于 LiFePO<sub>4</sub> 单颗粒, 扫描速率为 5 ~ 20 mV·s<sup>-1</sup> 时, 氧化峰电流与扫速平方根成正比. Come 等采用粉末微电极研究了 LiFePO<sub>4</sub> 粉末的循环伏安特性, 峰电流与扫速服从关系式:

$$I_p = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (1)$$

其中,  $I_p$  为循环伏安曲线的峰电流,  $k_1$  为表面反应速率常数,  $k_2$  为扩散控制的法拉第反应速率常数,  $v$  为扫描速率. 由公式可知, 当锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 固相中的扩散成为电化学反应过程的控制步骤时, 循环伏安曲线的氧化峰电流与扫描速率的平方根成正比<sup>[14]</sup>. LiFePO<sub>4</sub> 单颗粒的循环伏安曲线表明, LiFePO<sub>4</sub> 电化学脱、嵌锂反应的控制步骤为固相扩散是该材料的本征性能, 与导电剂、粘结剂等辅助材料以及电极结构无关.

锂离子固相扩散系数是表征锂离子固相扩散能力的重要参数. 目前, 主要将电极材料与导电剂和粘结剂混合后制成复合电极, 采用扣式电池测得. 电极中的辅助材料及电极结构可能影响测量的准确度. 因此, 单颗粒微电极应可以提高测试锂离子固相扩散系数的准确度. 恒电位阶跃法是测试锂离子固相扩散系数的常用方法之一. 首先, 将单个 LiFePO<sub>4</sub> 球形颗粒在 3.4 V 恒定 30 min, 然后依次阶跃至 3.45 V、3.50 V、3.55 V、3.60 V、3.65 V, 得到电流随时间的变化曲线. 对于每一步电势阶跃, 反应电流与时间均服从如下关系式<sup>[15]</sup>:

$$I_t = \frac{2nFS(C_s - C_0)D_{Li^+}}{L} e^{-\frac{\pi D_{Li^+} t}{L^2}} \quad (2)$$

其中,  $I_t$  为反应电流,  $n$  为反应交换电子数,  $F$  为法拉第常数,  $S$  为 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒的比表面积,  $C_s - C_0$  为阶跃电势与平衡电势下 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒表面锂离子浓度差, 为锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 固相中的扩散系数,  $t$  为时间,  $L$  为 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒的半径.

将公式(2)取对数, 可以得到锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 固相中的计算公式(3)<sup>[16]</sup>:

$$D_{Li} = \frac{d \ln I_t}{dt} \cdot \frac{L^2}{\pi^2} \quad (3)$$

图 4C 为 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒在不同脱锂电势时的锂离子扩散系数. 由图中可知, 锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 固相中的扩散系数约为  $2.4 \sim 3.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 这一数值高于目前已有的文献报道值<sup>[12-13]</sup>, 更接近理论计算结果<sup>[16]</sup>. 这进一步表明, 导电剂和粘结剂可影响活性材料的本征动力学参数的准确测量.

### 3 结论

本文利用单颗粒微电极, 测试了球形 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒的循环伏安特性和循环稳定性, 测量得到了锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 固相中的扩散系数. 结果表明, 单颗粒微电极用于表征锂离子电池材料的循环伏安特性, 其扫描速率可达到复合电极的 400 倍, 良好的循环稳定性是 LiFePO<sub>4</sub> 材料本身固有的性能. 测试结果还显示, 电化学反应的控制步骤为锂离子的固相扩散控制, 其扩散系数约为  $2.4 \sim 3.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 由于排除了电极中辅助材料和电极结构的影响, 这一结果更接近理论计算值. 因此, 单颗粒微电极应用于锂离子电池材料本征特性的快速精确研究, 有助于加深对电极材料的认识. 但是, 单颗粒微电极的测试电流一般介于  $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{ A}$ , 并

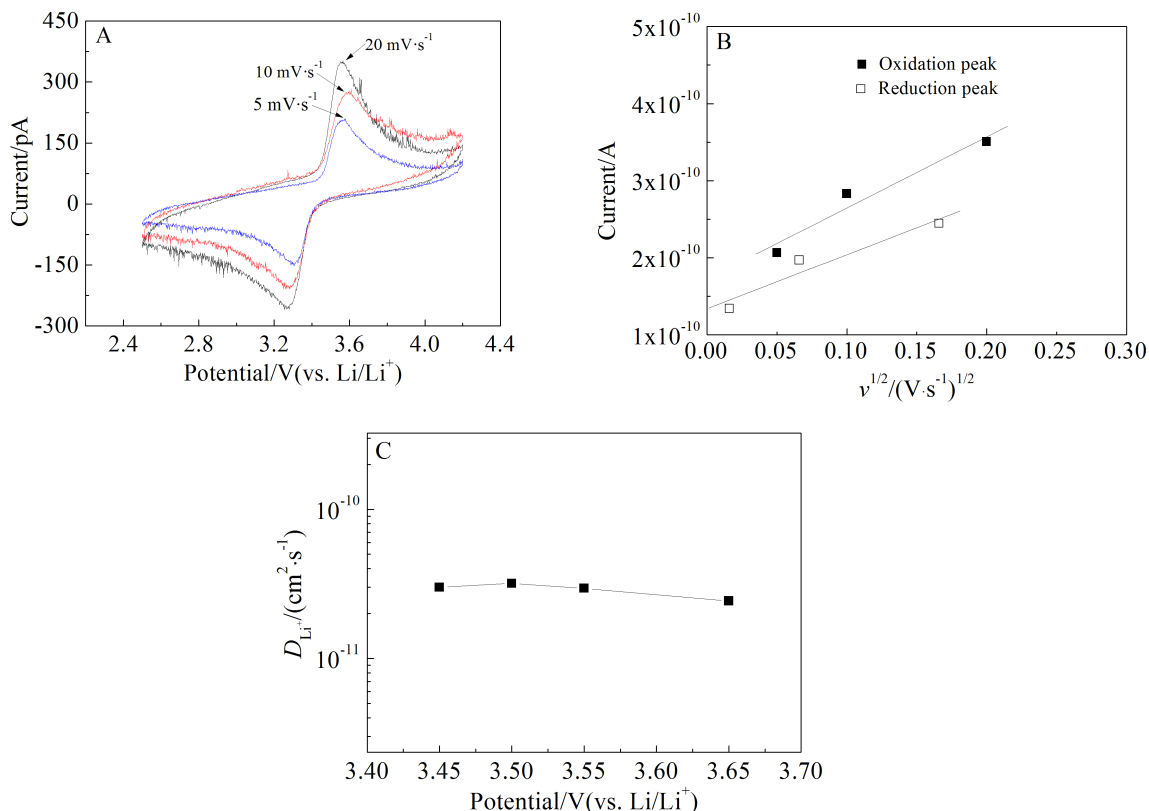


图 4 A. LiFePO<sub>4</sub> 单颗粒在 5、10 和 20 mV·s<sup>-1</sup> 不同扫速时的循环伏安曲线; B. 氧化峰电流与扫速平方根的关系曲线; C. 锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 固相中的扩散系数

Fig. 4 A. Cyclic voltammograms of LiFePO<sub>4</sub> single particle at scan rates of 5, 10, 20 mV·s<sup>-1</sup>; B. Plot of oxidation peak current vs v<sup>1/2</sup>; C. Diffusion coefficient of Li<sup>+</sup> in LiFePO<sub>4</sub> particle

且周围环境的扰动可影响电极与颗粒接触, 因此整个测试对电化学工作站的精度以及周围环境的要求较高. 同时, 为提高测试准确度, 只能选取球形等形状规则的单一颗粒进行测试.

### 参考文献(References):

- [1] Xiao L, Lu J T, Liu P F, et al. Proton diffusion determination and dual structure model for nickel hydroxide based on potential step measurements on single spherical beads [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(9): 3860-3867.
- [2] Liu J(刘军), Yang Y F(杨毅夫), Shao H X(邵慧霞), et al. Studies on electrochemical behavior of LaNi<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub> single micro-particle electrode[J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2006, 27(10): 1962-1964.
- [3] Uchida I, Fujiyoshi H, Waki S, et al. Microvoltammetric studies on single particles of battery active materials [J]. Journal of Power Sources, 1997, 68(1): 139-144.
- [4] Dokko K, Nishizawa M, Horikoshi S, et al. *In situ* observation of LiNiO<sub>2</sub> single-particle fracture during Li-ion extraction and insertion [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2000, 3(3): 125-127.
- [5] Dokko K, Nakata N, Suzuki Y, et al. High-rate lithium deintercalation from lithiated graphite single-particle electrode[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(18): 8646-8650.
- [6] Zuleta M, Bjornbom P, Lundblad P, et al. Effects of pore surface oxidation on electrochemical and mass-transport properties of nanoporous carbon[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(2): A270-A276.
- [7] Nishikawa K, Munakata H, Kanamura K, et al. *In-situ* observation of one silicon particle during the first charging [J]. Journal of Power Sources, 2013, 243: 630-634.
- [8] Churikov A V, Ivanishchev A V, Ivanishcheva I A, et al. Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO<sub>4</sub> electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(8): 2939-2950.
- [9] Zhu Y J, Wang C S. Galvanostatic intermittent titration technique for phase-transformation electrodes[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(6): 2830-2841.

- [10] Wang F Q, Chen J, Tan Z C, et al. Low-temperature electrochemical performances of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(4): 1321-1330.
- [11] Munakata H, Takemura B, Saito T, et al. Evaluation of real performance of LiFePO<sub>4</sub> by using single particle technique[J]. Journal of Power Sources, 2012, 217: 444-448.
- [12] Zhao X F, Zhang D, Ren X M, et al. Quasi-random assembled single particle electrode and instinct electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> in wide temperature scope[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 712: 113-118.
- [13] Huang Y H, Wang F M, Huang T Z, et al. Micro-electrode linked cyclic voltammetry study reveals ultra-fast discharge and high ionic transfer behavior of LiFePO<sub>4</sub>[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7(2): 1205-1213.
- [14] Come J, Taberna P L, Hamelet S, et al. Electrochemical kinetic study of LiFePO<sub>4</sub> using cavity microelectrode[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158(10): A1090-A1093.
- [15] Nishizawa M, Koshika H, Hashitani R, et al. Ion-and electron-transport properties of a single particle of disordered carbon during the lithium insertion reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(24): 4933-4936.
- [16] Morgan D, Van der Ven A, Ceder G, et al. Li Conductivity in Li<sub>x</sub>MPO<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni) olivine materials[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004, 7(2): A30-A32.

## Fast and Accurate Evaluation of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials by Single Particle Microelectrode

WANG Fu-qing<sup>1</sup>, WEI Yi-min<sup>1</sup>, SU Yu-zhuan<sup>1</sup>, MAO Bing-wei<sup>2</sup>, WU Kai<sup>1</sup>,  
ZHAO Feng-gang<sup>1</sup>, CHEN Chun-lei<sup>2</sup>, LI Xing-lu<sup>1</sup>, CHONG Jin<sup>1\*</sup>

(1. Contemporary Amperex Technology Limited, Ningde 352100, Fujian, China; 2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** Single particle microelectrode enables to evaluate the electrochemical responses for single particle of active material without binder and conductive agent. Thus, the influences of additive and electrode structure on the electrochemical performance of active materials can be ignored. Furthermore, this technology can be used to evaluate active materials fast. Therefore, single particle microelectrode allows fast and accurate determination of the intrinsic performance of active material. Cyclic voltammogram(CV), cycle performance, and kinetic behavior of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials were evaluated by the single particle microelectrode. CV curve of LiFePO<sub>4</sub> particle with a pair of oxidation and reduction peaks was obtained with scan rates of 20 mV · s<sup>-1</sup>, which is 400 times larger than that of composite electrode. Besides, it is found that Li<sup>+</sup> diffusion in LiFePO<sub>4</sub> particle is the bottleneck of electrochemical process, and the Li<sup>+</sup> diffusion coefficient in LiFePO<sub>4</sub> particle is about 2.4 ~ 3.2 × 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>. Excellent cycle performance was also proved to be the intrinsic properties of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials by single particle microelectrode. Therefore, single particle microelectrode is an effective method for evaluation of active materials for lithium ion batteries.

**Key words:** LiFePO<sub>4</sub>; single particle microelectrode; cyclic voltammograms; Li<sup>+</sup> diffusion coefficient