



Doctoral Thesis

Characterization of electrodes for lithium-ion batteries through electrochemical impedance spectroscopy and mass spectrometry

Author(s):

La Mantia, Fabio

Publication Date:

2008

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005707088> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH Nr. 17848

**Characterization of Electrodes for Lithium-Ion
Batteries through Electrochemical Impedance
Spectroscopy and Mass Spectrometry**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

FABIO LA MANTIA

Dr. Ing., Università degli Studi di Palermo
geboren am 25/08/1980 Bruneck (BZ)
von italienische Staatsangehörigkeit

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R. Nesper, Referent

Prof. Dr. A. Wokaun, Korreferent

PD Dr. P. Novák, Korreferent

2008

Abstract

The high specific energy and power available from lithium-ion batteries and the possibility to charge / discharge them many times are the reasons of their key importance in electronic portable devices, and future development of hybrid and fully electric vehicles. Graphite and LiCoO_2 are used as electro-active materials in standard commercially available lithium-ion batteries. Despite their utilization, the current active materials have some severe disadvantages. They are expensive, have slow kinetics of reaction for high-power applications, cannot deliver the total charge stored inside, and LiCoO_2 is carcinogenic.

Many challenges rise from the effort to increase the specific energy and power, and also to increase the cycle life of the battery. A greater understanding of the Li^+ exchange mechanism will facilitate the development of new active materials with higher performances. The motivation for this Ph.D. work was deepening the insight on the mechanisms of the overall intercalation processes by using the electrochemical impedance spectroscopy technique (EIS) and correlating the electro-catalytic properties of the active materials with their structure by using the differential electrochemical mass spectrometry technique (DEMS).

Differential Electrochemical Mass Spectrometry permits a qualitative and quantitative analysis of the electrochemically developed volatile compounds. It was used to determine the interactions between the active materials and the electrolyte. These interactions are followed by degradation of the active material, with loss of the electro-catalytic properties, or passivation of the surface of the active material, which kinetically blocks further interactions. Both these processes commonly involve gaseous products, which can be detected by a mass spectrometer. A new cell and a new experimental setup were built to provide an increased sensitivity of the experimental data. The new cell has given the possibility to implement a third electrode as reference electrode for the electrochemical measurements. The new experimental setup, based on two controlled argon fluxes, has reduced the influence of the background intensity on the data quality. An analytical tool to process the experimental results was developed, to subtract the background intensity from the mass signals. The DEMS

study on graphite particles has shown the development of CO₂ at 1 V (Li/Li⁺) in the first reductive half-cycle. The development of CO₂ was indirectly suggested but never experimentally proved before. It was possible thanks to the increased sensitivity of the DEMS setup and the sophisticated subtraction of the background intensity from the mass signals. The DEMS study on Li_{1+x}(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})_{1-x}O₂ compounds, possible substitutes of LiCoO₂, has proved the development of oxygen in the first cycle at potentials above 4.5 V (Li/Li⁺) for the compound with x = 0.1, while no oxygen was detected for the compound with x = 0. The quantitative analysis of the DEMS data for the compound with x = 0.1 has confirmed that the irreversible specific charge observed during the galvanostatic cycling experiments for the x = 0.1 compound in the first cycle is due to the oxygen loss.

Electrochemical Impedance Spectroscopy is an electrochemical tool which helps in the detection of the kinetic limitations in the system under investigation. It can reach high time resolution (10⁻⁶ s) and is particularly suitable to the study of reaction mechanisms (effects of the surface energetic), current density distribution (effects of electrode geometry), and transport of mass (diffusion and migration in the bulk). Several physico-chemical models describing surface and bulk processes was developed and the correlation between EIS data and kinetic properties of the system were obtained. A new electrochemical cell was designed, to bring the experimental setup nearer to the mathematical description of the models. An analytical tool to fit the experimental data with different models was successfully developed and used. It was found out that the only plausible electrochemical process describing the EIS data before the formation of the SEI for several types of graphite particles is an adsorption through surface states. It was also observed that the limitations due to the pore structure in electrodes based on graphite are dependent on the size of the particles; in particular, the smaller the graphite particle, the higher is the resistance of the pores.

Beside the original PhD goals, a new cell for the study of the current density distribution was developed and tested on electrodes based on graphite particles. The new cell is called multiple-working-electrode (MWE) cell. Using the MWE cell, it was observed that the layer of graphite nearer to the counter electrode has a higher value of the irreversible specific charge with respect to the farer layers. A hypothesis for explaining this behavior of the graphite electrodes was formulated.

Riassunto

L'elevata energia specifica e potenza disponibile nelle batterie a litio-ione e la possibilità di caricarle / scaricarle centinaia di volte sono la ragione della loro importanza nei dispositivi elettronici portatili e per il futuro sviluppo di veicoli elettrici e/o ibridi. La grafite e LiCoO_2 sono i materiali elettro-attivi più usati nelle batterie a litio-ione disponibili nel mercato. Nonostante il loro utilizzo, gli attuali materiali elettro-attivi presentano gravi svantaggi: sono costosi; la cinetica di elettrodo è lenta per applicazioni di potenza; non possono rilasciare tutta la carica che immagazzinano; LiCoO_2 è cancerogeno.

Molte sfide nascono dal tentativo di aumentare l'energia e la potenza specifica delle batterie a litio-ione e di aumentare il loro numero di cicli di vita. Una comprensione migliore del meccanismo di scambio di Li^+ faciliterà lo sviluppo di nuovi materiali attivi con prestazioni più elevate. La motivazione di questo lavoro di dottorato è stata l'approfondimento della conoscenza del meccanismo di reazione del processo di intercalazione utilizzando la tecnica di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e correlare le proprietà elettro-catalitiche dei materiali attivi con la loro struttura utilizzando la tecnica di spettrometria differenziale di massa elettrochimica (DEMS).

La spettrometria differenziale di massa elettrochimica permette un'analisi qualitativa e quantitativa dei composti volatili sviluppati elettrochimicamente. È stata usata per determinare le interazioni fra il materiale attivo e l'elettrolita. Queste interazioni si manifestano come degradazione del materiale attivo, con perdita delle proprietà elettro-catalitiche, o la passivazione della superficie del materiale attivo, che blocca cineticamente ulteriori interazioni. Entrambi questi processi coinvolgono normalmente prodotti gassosi, che possono essere osservati con uno spettrometro di massa. Una nuova cella e un nuovo apparato sperimentale sono stati costruiti per incrementare la risoluzione dei dati sperimentali. La nuova cella ha dato la possibilità di includere un terzo elettrodo come elettrodo di riferimento per le misure elettrochimiche. Il nuovo apparato sperimentale, basato su due flussi controllati di argon, ha ridotto l'influenza dell'intensità del background sulla qualità dei dati. È stato

sviluppato uno strumento analitico per la sottrazione dell'intensità del background dai segnali di massa. Gli studi fatti con il DEMS su particelle di grafite hanno mostrato lo sviluppo di CO_2 a 1 V (Li/Li^+) nel primo mezzo ciclo riduttivo. Lo sviluppo di CO_2 era stato suggerito indirettamente ma mai provato sperimentalmente prima. Questo è stato possibile grazie all'aumentata risoluzione dell'apparato DEMS e alla sottrazione dell'intensità del background dai segnali di massa. Gli studi fatti col DEMS sui composti $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$, possibili sostituti di LiCoO_2 , hanno dimostrato lo sviluppo di ossigeno nel primo ciclo a potenziali superiori a 4.5 V (Li/Li^+) per il composto con $x = 0.1$, mentre l'ossigeno non è stato osservato per il composto con $x = 0$. L'analisi quantitativa dei dati DEMS per il composto con $x = 0.1$ ha confermato che la carica specifica irreversibile osservata durante gli esperimenti galvanostatici per il composto con $x = 0.1$ nel primo ciclo è dovuta al rilascio di ossigeno dalla struttura del materiale attivo.

La spettroscopia di impedenza elettrochimica è uno strumento elettrochimico, che aiuta nella determinazione dei limiti cinetici del sistema sotto osservazione. Può raggiungere una risoluzione temporale molto elevata (10^{-6} s) ed è particolarmente indicato per lo studio dei meccanismi di reazione (effetto dell'energetica di superficie), della distribuzione di densità di corrente (effetto della geometria dell'elettrodo) e del trasporto di massa (diffusione e migrazione). Vari modelli fisico-chimici, che descrivono i processi di superficie e di bulk, sono stati sviluppati e le correlazioni fra i dati di EIS e le proprietà cinetiche del sistema sono state ottenute. Una nuova cella elettrochimica è stata sviluppata, per avvicinare l'apparato sperimentale alla descrizione matematica dei modelli fisico-chimici. Uno strumento analitico per fittare i dati sperimentali con diversi modelli è stato sviluppato con successo e usato. Si è osservato che l'unico processo elettrochimico plausibile per descrivere i dati di EIS per vari tipi di grafite prima della formazione del SEI è un adsorbimento tramite stati superficiali. È stato anche osservato che le limitazioni dovute alla struttura dei pori negli elettrodi a base di graphite sono dovute alle dimensioni delle particelle; più piccole sono le particelle, maggiore è la resistenza nei pori.

Accanto agli obiettivi del dottorato, una nuova cella per lo studio della distribuzione delle densità di corrente è stata sviluppata e testata su elettrodi a base di grafite. La nuova cella è stata chiamata cella a elettrodi di lavoro multipli (MWE). Utilizzando la cella MWE, si è osservato che lo strato di grafite più vicino al contro elettrodo ha una carica specifica

irreversibile piú elevata degli strati piú lontani dal contro elettrodo. É stata formulata un'ipotesi per spiegare questo comportamento degli elettrodi di grafite.