

[通 讯]

## 锂离子在石墨负极材料中扩散系数的测定\*

唐致远 薛建军 刘春燕 庄新国

( 天津大学化工学院, 天津 300072 )

关键词: 扩散系数, 石墨, 锂离子电池, 嵌入电极, 负极

锂离子电池是以各种碳材料为负极而发展起来的一种新型电池, 成功地解决了以金属锂为负极材料的锂可充电电池的安全性问题. 已经应用于锂离子电池的负极材料有石墨和石油焦炭, 正在研究的负极材料有热解碳、石墨化碳纤维、硼炭或硼炭氮化合物以及锡基氧化物等<sup>[1]</sup>. 石墨的比容量要比石油焦炭的比容量高一倍左右, 其理论比容量  $372 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 但锂离子在石墨材料中的扩散系数比较低, 限制了以其为负极材料的电池的大电流充放电能力. 锂离子在电极材料中的扩散系数可以用多种电化学方法测量得到, 主要有: 电位间歇滴定方法( PITT ) ( Potentiostatic Intermittent Titration Technique )<sup>[2, 3, 4, 6]</sup>, 恒电流间歇滴定法 ( GITT ) ( Galvanostatic Intermittent Titration Technology )<sup>[6]</sup>, 电流脉冲松弛法 ( CPR ) ( Current Pulse Relaxation Method )<sup>[3, 6]</sup>和交流阻抗法 ( A-C Technology )<sup>[4, 5, 6]</sup>. GITT、CPR、A-C 等方法测定锂离子扩散系数时, 由于相变发生处  $dE/dy$  值不容易准确得到 ( 相变时,  $dE/dy \rightarrow 0$  ), 此时测得的扩散系数误差比较大. PITT 方法测定锂离子扩散系数, 不存在这个问题, 能比较准确地测定整个嵌入组成范围内的锂离子扩散系数.

## 1 实验方法

86 % 石墨负极材料、7 % 乙炔黑和 7 % 聚四氟乙烯乳液, 混合成膏状后在 4 MPa 的压力下压于集流体 Cu 片上, 经 135 °C 真空干燥后使用. 电池的对电极为金属锂, 电解液为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiBF}_4$  的碳酸乙烯酯 ( EC ) - 碳酸二甲酯 ( DMC ) 混合溶液 ( 其组

成比为 1 : 1 ), 隔膜为 Celgard 2400 微孔隔膜. 电池的装备在充满氩气的手套箱内进行 ( 型号为 MB 150B-G )

使用 XPERT-MPD 型 X 射线衍射仪测定石墨负极材料的晶体结构,  $\text{Cu K}\alpha$  为 X 射线源. 使用 CAMBRIDGE S200 型扫描电子显微镜得到材料的扫描电镜照片.

石墨负极材料的电化学测定在 MACCOR 2300 型电池测试仪上进行. 充放电电流为  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , 终止电压为 0.005 ~ 3.0 V, 每隔 1 mV 采集数据. 在五个充放电循环后的电池上进行 PITT 实验, 600 ~ 400 mV 之间, 电位阶跃幅度为 50 mV; 400 ~ 200 mV 之间, 电位阶跃幅度为 20 mV; 200 ~ 10 mV 之间, 电位阶跃幅度为 10 mV. 每次阶跃时间为 10 h, 记录阶跃初期 ( 前 6 min 内 ) 的电流变化值和阶跃结束时流过的电量.

采用方波电位法测定材料的真实比表面积, 从 3.0 V 电位阶跃至 3.2 V 并保持 30 s, 后又阶跃到 3.0 V 并保持 30 s, 反复 20 个循环. 极片的制作除配比 ( 93 % 石墨负极材料和 7 % 聚四氟乙烯乳液 ) 不同外, 其余制作步骤同前所述. 使用 CHEMBET-3000 型测试仪测定样品的 BET 比表面积.

## 2 结果与讨论

## 2.1 扩散系数计算式的推导

一个电位阶跃区间内, 假定锂离子扩散系数不随锂离子在电极材料中浓度变化而变化. 电位阶跃后, 锂离子在球形电极材料中扩散符合费克定律, 经推导可得到响应电流  $i$  随时间  $t$  的变化关系<sup>[7]</sup>:

$$i(t) = \frac{SF\sqrt{D}(c_a - c_0)}{\sqrt{\pi}} \cdot t^{-1/2} - \frac{SFD(c_a - c_0)}{R} \quad (1)$$

此式适用条件是  $t \ll R^2/D$ . 其中  $i(t)$  为电位阶跃后的响应电流;  $S$  为球形颗粒表面积;  $F$  为法拉第常数;  $D$  为锂离子扩散系数;  $c_0$  和  $c_a$  为电位阶跃前后的锂离子浓度;  $R$  为颗粒半径. 根据上式, 短时间内响应电流  $i(t)$  与  $t^{-1/2}$  之间满足线性关系. 由此关系可得到锂离子扩散系数.

假定石墨材料的摩尔体积为  $V_m$ , 不随锂离子浓度变化而变化.  $1 \text{ mol}$  材料表面积和体积之间满足关系  $S_m = 3V_m/R$ . 阶跃区间流过的电量  $\Delta Q$  ( $\text{mA} \cdot \text{h}$ ) 与锂离子浓度变化关系为  $\Delta Q = 0.2778 n_c F V_m \times (c_a - c_0)$ ,  $n_c$  为极片中石墨摩尔数. 假定  $m$  ( $\text{mA} \cdot \text{s}^{1/2}$ ) 为响应电流  $i$  与  $t^{-1/2}$  直线关系的斜率. 经推导, 半径为  $R$  ( $\text{cm}$ ) 的石墨负极材料中锂离子扩散系数的计算表达式为

$$D = \left[ \frac{Rm\sqrt{\pi}}{10800\Delta Q} \right]^2 \quad (2)$$

实际上石墨材料颗粒的形状多种多样, 即使是石墨化中间相碳小球 (MCMB) 也不会具有完美的球形. 考虑颗粒的实际形状, 文献中一般采用 BET 方法测定的比表面积来计算锂离子扩散系数<sup>[4, 5]</sup>. 以电化学方法测定的材料真实比表面积  $S_c$ , 计算锂离子扩散系数, 可得到更可靠的数值. 经推导锂离子扩散系数与真实比表面积  $S_c$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )、密度  $\rho$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 之间的关系式为

$$D = \left[ \frac{m\sqrt{\pi}}{3600S_c\rho\Delta Q} \right]^2 \quad (3)$$

## 2.2 石墨材料的结构及形貌特征

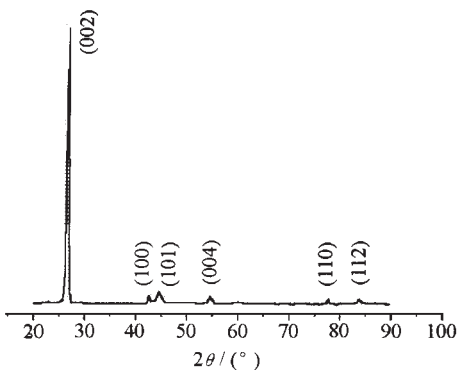


图1 石墨材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of graphite material

图1是石墨负极材料的 XRD 谱图, 材料具有非常尖锐的 (002) 衍射峰, 说明材料具有良好的石墨晶体结构. 图2是石墨负极材料的 SEM 照片, 可见材料是由一些大颗粒和片状小颗粒组成, 颗粒粒径分布比较宽.

锂离子在石墨材料中嵌入迁出的电位比较低 (小于  $0.2 \text{ V}$ ), 交流阻抗法也表明  $3.0 \text{ V}$  附近不发生锂离子嵌入或迁出电化学反应<sup>[5]</sup>. 对体系施加实验所述的方波电位, 电流在短时间内 (低于  $30 \text{ s}$ ) 衰减到  $1 \mu\text{A}$  以下. 根据文献<sup>[9]</sup>的计算方法, 得到石墨材料的真实比表面积  $S_c$  为  $1.125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 低于 BET 方法所测定的石墨材料比表面积  $1.365 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

## 2.3 石墨材料的充放电特征

图3是石墨材料经过5次循环后的充放电曲线图, 充放电电流密度为  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , 终止电位为  $0.005 \sim 3.0 \text{ V}$ . 经过5次充放电循环后, 石墨表面已经形成稳定的离子导电膜 (SEI 膜). 此时锂离子在石墨材料中嵌入容量为  $343 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 迁出容量为  $336 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 材料的充放电效率为  $98\%$ .

图4是根据图3所作的石墨材料充放电微分容量图 ( $dQ/dE$  vs  $E$ ). 微分容量图能反映充放电过程中, 随着锂离子的嵌入和迁出, 石墨材料所发生的可逆相变特征<sup>[5, 8]</sup>. 由图可见, 锂离子在石墨中的嵌入过程和迁出过程, 都具有两个尖锐的峰和一个分布较宽的小峰. 嵌入过程中, 三个峰的位置分别是  $0.069 \text{ V}$ 、 $0.1 \text{ V}$  和  $0.183 \text{ V}$ ; 迁出过程中, 三个峰的位置是  $0.098 \text{ V}$ 、 $0.139 \text{ V}$  和  $0.189 \text{ V}$ . 嵌入迁出过程相对应峰之间有一定位移, 是由于充放电过程中锂离子固相扩散阻抗造成的, 液相扩散阻抗和欧姆



图2 石墨材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of graphite material

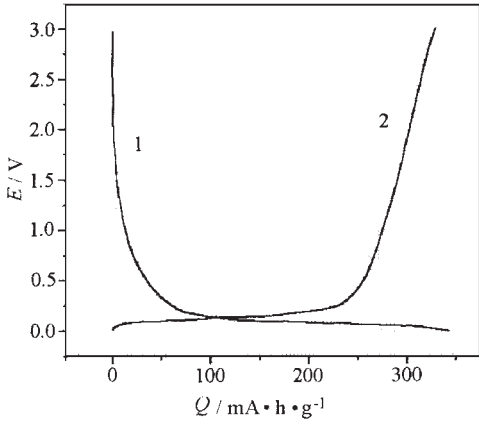


图3 石墨材料5次循环后的充放电曲线图

Fig. 3 Charge and discharge curve of graphite material after five cycles(charge and discharge current density 20 mA·g<sup>-1</sup>, voltage range 0.005 ~ 3.0 V)

1) intercalation process 2) deintercalation process

阻抗对此也有一定的影响.

### 2.4 石墨材料的扩散系数

图5是PITT方法中响应电流*i*与*t*<sup>-1/2</sup>的典型关系图. 600~400 mV之间,由于锂离子在石墨材料中的扩散系数比较大,*i*与*t*<sup>-1/2</sup>之间在窄时间范围内满足线性关系;低于200 mV时,由于锂离子扩散系数下降,*i*与*t*<sup>-1/2</sup>之间满足线性关系的时间范围增大.图中画出了两次阶跃的结果,所拟合的直线是按照最小二乘法得到的.从图中可知,在这

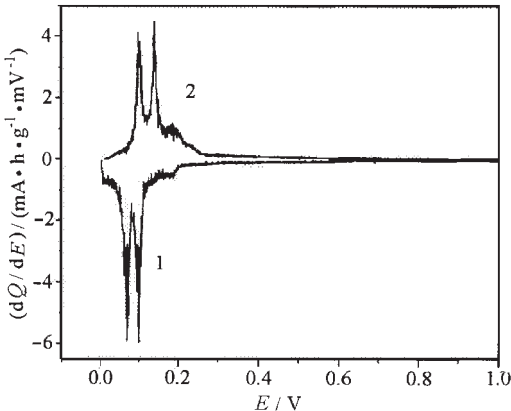


图4 石墨材料的充放电微分容量图

Fig. 4 Differential capacitance plot of graphite material

1) intercalation process  
2) deintercalation process

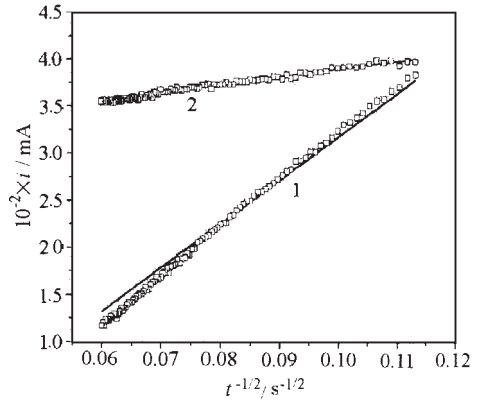


图5 PITT方法中响应电流*i*与*t*<sup>-1/2</sup>的典型关系图

Fig. 5 Typical example of *i* vs *t*<sup>-1/2</sup> plot in the PITT method

1) from 220 mV step to 200 mV  
2) from 90 mV step to 80 mV

个时间范围内(80~280 s),*i*与*t*<sup>-1/2</sup>之间具有良好的线性关系.计算表明在整个PITT范围内,按照最小二乘法所拟合的每一条直线,其线性相关系数大于0.98.

图6是锂离子在石墨材料中扩散系数的对数随电位变化关系图.在电位阶跃的末期,可认为锂离子在石墨中的浓度分布已均匀,此时的电位是近似于这个浓度下的开路电位(实际上由于电流不可能衰减到零,这与严格的开路电位有一定区别).由图

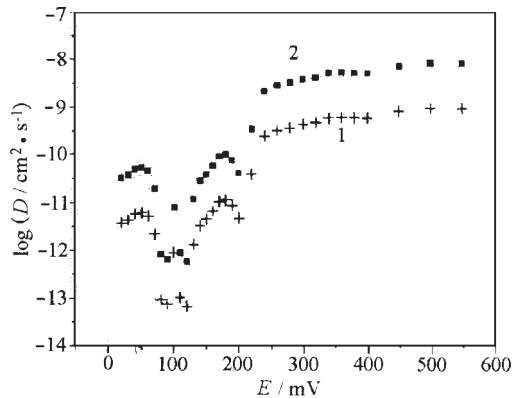


图6 锂离子在石墨材料中扩散系数随电位变化图

Fig. 6 The logarithmic plot of lithium ion diffusion coefficients vs potentials for graphite material  
1) calculated from equation (3),  $S_e = 1.125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and  $\rho = 2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  from reference [4]. 2) calculated from equation (2), supposed  $R = 4.0 \text{ }\mu\text{m}$

可知,两种方式计算的锂离子扩散系数随电位变化趋势是相同的.按照方程(2)计算锂离子扩散系数,由于颗粒半径确定比较主观,不容易得到准确的扩散系数值.如颗粒半径为 $4.0\ \mu\text{m}$ ,按方程(2)计算的锂离子扩散系数,要比假定颗粒半径为 $1.0\ \mu\text{m}$ 计算的锂离子扩散系数高16倍.而电化学方法测定的比表面积重现性比较高,按方程(3)计算的锂离子扩散系数要准确得多.从方程(2)和(3)可知,扩散系数还与斜率 $m$ 、阶跃区间流过的电量 $\Delta Q$ 相关,这两个数值决定了锂离子扩散系数随电位变化的趋势.锂离子扩散系数随电位变化具有三个最低值,主要是由于这些电位处 $\Delta Q$ 数值最大.与放电微分容量图(图4,曲线1)比较,可知锂离子扩散系数三个最低值所对应电位在材料发生相变的附近.实际上PITT方法测定的是有效锂离子扩散系数,在相变发生时,是由相变中的两个不同相相对于锂离子扩散能力不同所决定的.这个结果和Aurbach等人得到的在尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 材料的相变发生区域,锂离子扩散系数具有最低值是相类似的<sup>[2]</sup>.

### 3 结 论

石墨材料的充放电微分容量图( $dQ/dE$  vs  $E$ )表明随锂离子的嵌入或迁出,石墨负极材料发生了三个可逆相变.在相变发生的区域附近,按照PITT

方法测定的锂离子在石墨负极材料中的扩散系数具有最低数值.由电化学方法测定的真实比表面积 $S_e$ 计算的锂离子扩散系数,比由颗粒半径 $R$ 计算的锂离子扩散系数可靠,但两者不影响锂离子扩散系数随电位变化的趋势.

### References

- 1 Cao GP. Ph. D. Dissertation. Tianjin: Tianjin University, 1998 [曹高萍. 博士学位论文. 天津: 天津大学, 1998]
- 2 Aurbach D, Levi M D, Levi E, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 3024
- 3 Uchida T, Morikawa Y, Ikuta H, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**: 2606
- 4 Yu P, Popov B N, Ritter J A, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**: 8
- 5 Funabiki A, Inaba M, Ogumi Z. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 172
- 6 Tang ZY, Zhuang XG. *Chemistry Online*, **1999**, **8**: 99088 [唐致远, 庄新国. 化学通报网络版(*Huaxue Tongbao Wangluoban*), **1999**, **8**: 99088]
- 7 Wu HQ, Li YF. *Electrochemical Kinetics*. Beijing: China Higher Education Press, **1998**, 216 [吴浩青, 李永舫. 电化学动力学. 北京: 高等教育出版社, **1998**, 216]
- 8 Dahn J R, Sleight A K, Shi H, *et al.* *Electrochimica Acta*, **1993**, **38**: 1179
- 9 Tian ZW. *Research Method of Electrochemistry*. Beijing: Science Press, 1984, 207 [田昭武. 电化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1984, 207]

## Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite Anode Material\*

Tang Zhi-Yuan    Xue Jian-Jun    Liu Chun-Yan    Zhuang Xin-Guo

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Two expressions are introduced to calculate the lithium ion diffusion coefficients in graphite anode as a function of potentials when potentiostatic intermittent titration technique(PITT) is used. The lithium ion diffusion coefficients in graphite derived from effective surface area, which is measured by electrochemical method, are more reliable than those derived simply from radius of graphite particles(calculated from equation (3) and equation (2) respectively). The curves of  $dQ/dE$  vs  $E$  demonstrate that there are three reversible phase transitions during intercalation or deintercalation of lithium ion in graphite. In the vicinity of the potentials where phase transitions take place, the lithium ion diffusion coefficients in graphite material have three minima in the potential range 10 ~ 600 mV.

**Keywords:** Diffusion coefficient, Graphite, Lithium ion battery, Intercalation electrode, Anode

Received: January 12, 2001; Revised: March 1, 2001. Correspondent: Tang Zhi-Yuan(E-mail: zytang@tju.edu.cn). \*The Project

Supported by the Tianjin Natural Science Foundation. Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>