

# 锂离子电池石墨负极嵌脱锂机理研究

谷书华, 张文静, 王力臻, 张林森

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002)

**摘要:**利用循环伏安、交流阻抗等方法考察了石墨电极的嵌脱锂机理。研究表明:石墨电极阳极过程的速度控制步骤是锂离子在石墨体相中的扩散步骤,其嵌脱锂过程分别在0.20/0.22 V, 0.11/0.14 V, 0.08/0.10 V (vs · Li/Li<sup>+</sup>)处存在3个明显的充放电平台,每个平台为1个两相共存区,可能分别对应3个锂石墨层间化合物的相变过程:LiC<sub>2</sub>(八阶)⇌LiC<sub>36</sub>(四阶);LiC<sub>36</sub>(四阶)⇌LiC<sub>12</sub>(二阶);LiC<sub>12</sub>(二阶)⇌LiC<sub>6</sub>(一阶)。

**关键词:**锂离子电池;石墨负极;层间化合物;嵌脱锂

**中图分类号:**TM912.9

**文献标志码:**A

## Research on mechanism of insertion/deinsertion lithium for graphite negative electrode of lithium ion batteries

GU Shu-hua, ZHANG Wen-jing, WANG Li-zhen, ZHANG Lin-sen

(College of Material and Chem. Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** The mechanism of insertion/deinsertion of lithium ion in graphite electrode was investigated by means of cyclic voltammetry technique and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the rate-limiting step of the electrode process was the diffusion of lithium in the graphite. There were three distinct charge-discharge platforms respectively at 0.20/0.22 V, 0.11/0.14 V, 0.08/0.10 V (vs · Li/Li<sup>+</sup>) in the process of insertion and deinsertion of lithium ion. Each platform is a two-phase coexistence region, may be corresponding to the phase transition process of three lithium-graphite intercalation compounds: LiC<sub>2</sub>(8 steps)⇌LiC<sub>36</sub>(4 steps), LiC<sub>36</sub>(4 steps)⇌LiC<sub>12</sub>(2 steps), LiC<sub>12</sub>(2 steps)⇌LiC<sub>6</sub>(1 steps).

**Key words:** lithium ion batteries; graphite negative electrode; intercalation compounds; insertion/deinsertion lithium

## 0 引言

碳材料取代金属锂作为负极后,锂离子电池在商业应用上取得了成功,并以其高能量密度在各种电子设备上广泛使用。锂离子电池的负极性能很大

程度上取决于碳负极材料的微观结构,在目前对碳基石墨材料的研究报道中,人们对锂嵌入石墨后形成层间化合物的研究很感兴趣,对其结构、组成及贮锂机理等方面做了研究<sup>[1-2]</sup>。本文将包覆石墨作为研究对象,从电化学角度考察石墨电极嵌脱锂

收稿日期:2011-07-27

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划项目(112300413216)

作者简介:谷书华(1969—),女,河南省南阳市人,郑州轻工业学院高级工程师,主要研究方向为化学电源。

机理,探索石墨电极在嵌脱锂过程中的速度控制步骤,并且分析石墨电极嵌脱锂过程中的相变过程,以期对锂离子电池设计、工艺研究等提供一定的理论依据。

## 1 实验

### 1.1 电极制备

以包覆石墨为活性物质,将活性物质、导电剂、聚偏氟乙烯按 93:2:5 的比例充分混合均匀,加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌成膏状物,均匀涂覆于金属铜箔上,120 ℃真空干燥后在 10 MPa 的压力下压制成型,裁剪成直径为 1 cm 的圆片。

### 1.2 电池装配

以金属锂片为对电极,聚丙烯(Celgard 2400)为隔膜,电解液采用 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  + EC/DEC/DMC (体积比为 1:1:1) 溶液,在充满干燥氩气的手套箱中装配成扣式电池。

### 1.3 电池性能测试

采用武汉蓝电电子有限公司生产的 Land CT2001A 电池测试系统进行充放电实验,由计算机自动控制.其中充放电测试电流为 0.2 C,放电终止电位 0 V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ,下同),充电终止电位 3.0 V。

交流阻抗和循环伏安测试在上海辰华公司生产的 CHI660A 电化学工作站进行.交流阻抗测量频率为  $10^5 \sim 5 \times 10^{-3}$  Hz,交流幅值为 5 mV;循环伏安扫描速度为 2 mV/s,电压范围为 0~3.0 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨负极嵌脱锂过程的控制步骤

石墨电极嵌脱锂反应过程包括:锂离子在石墨电极与电解质溶液界面间的液相扩散;穿过石墨电极表面的 SEI 膜;与石墨电极表面石墨分子发生嵌入或脱出的电化学反应;进入石墨电极内部并进行固相扩散和积累<sup>[3]</sup>.一般地,固相扩散系数约为  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,而液相扩散系数约  $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,所以只需比较电子转移步骤和固相扩散步骤就可以确定石墨电极反应的控制步骤<sup>[4]</sup>。

图 1 为石墨电极在不同扫描速度下的循环伏安曲线,通过非线性拟合,曲线上阳极过程峰电量  $Q$  和扫描速度  $v$  的关系如图 2 所示.随扫描速度的增加,阳极过程的峰电量  $Q$  减小;反之,峰电量增加.其原因是:扫描速度的增加,加快了电子转移的速

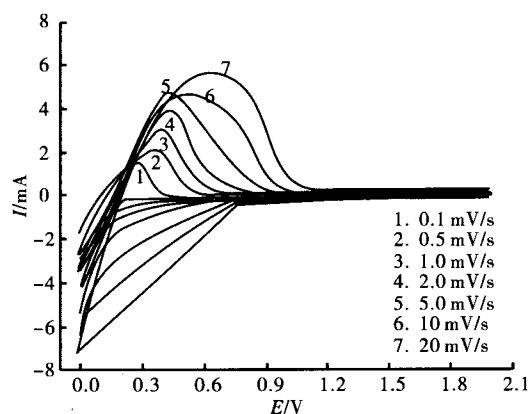


图 1 不同扫描速度下石墨电极循环伏安曲线

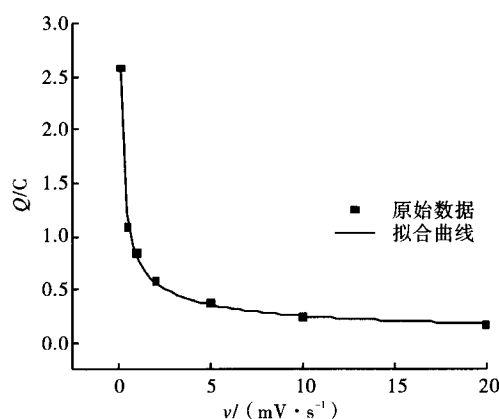


图 2 碳负极循环伏安曲线阳极峰电量与扫描速度关系

度,使固相中的锂离子不能及时地扩散到活性材料表面参与电化学反应,所以峰电量减小;而扫描速度的减小,降低了反应速度,使得有较多的锂离子能够固相扩散到活性材料表面而参加反应,因此峰电量增加.拟合的阳极过程峰电量  $Q$  与扫描速度  $v$  关系式为  $Q = 0.8v^{-0.506}$ ,对于扩散控制的电极过程,阳极过程的峰电量  $Q$  与扫描速度  $v^{-0.5}$  成正比例关系,本研究所拟合的指数约为 -0.5,由此说明石墨电极阳极过程的控制步骤是锂离子在石墨体相中的扩散步骤。

### 2.2 石墨电极嵌脱锂反应历程分析

石墨电极 0.1 C 充放电曲线与其差分电量见图 3.由图可知,差分电量图中有 3 对相对应的嵌脱锂峰,分别标记为  $Q_{c1}/Q_{d1}$ ,  $Q_{c2}/Q_{d2}$ ,  $Q_{c3}/Q_{d3}$ ,其电位对应标记为  $\varphi_{c1}/\varphi_{d1}$ ,  $\varphi_{c2}/\varphi_{d2}$ ,  $\varphi_{c3}/\varphi_{d3}$ 。

由于石墨层间化合物中,层间结合力远比层内

小,且层间距离大,因此在石墨层间易嵌入一些其他原子、基团或离子,形成石墨层间化合物(GIC),而在GIC中,每层中嵌入一些其他原子基团或离子称为一阶GIC,每隔 $n-1$ 层插入1层的称为 $n$ 阶GIC. R. Yazami等<sup>[5]</sup>利用X射线衍射法和拉曼光谱对Li-GIC的阶化合物进行研究,研究表明Li-GIC主要有四阶、三阶、二阶和一阶4种阶化合物,笔者认为差分电量图中每1个尖峰对应1对不同阶化合物(Li-GIC)的转变过程——相变过程,并拟合各峰的峰值电位及峰面积(峰电量)如表1所示.

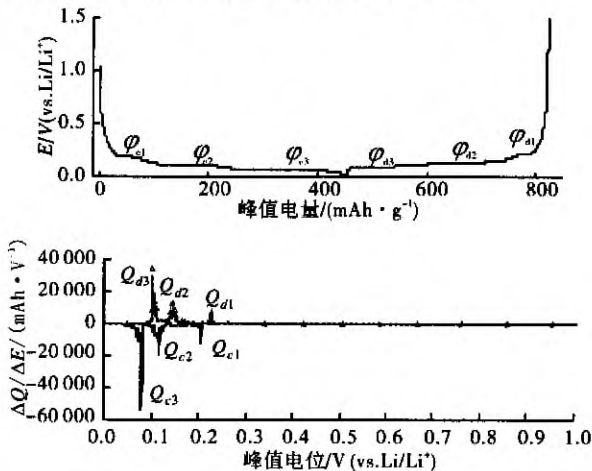


图3 石墨电极0.1 C无充电曲线与其差分电量图

表1 石墨电极差分电量曲线中的峰值电量及峰值电位

峰值电量/(mAh·g <sup>-1</sup> )			峰值电位/V (vs. Li/Li <sup>+</sup> )		
$Q_{c1}/Q_{d1}$	$Q_{c2}/Q_{d2}$	$Q_{c3}/Q_{d3}$	$\varphi_{c1}/\varphi_{d1}$	$\varphi_{c2}/\varphi_{d2}$	$\varphi_{c3}/\varphi_{d3}$
75.5/53.1	121.9/133.9	190.6/176.5	0.20/0.22	0.11/0.14	0.08/0.10

锂离子嵌入碳化合物组成通常用 $\text{Li}_x\text{C}_y$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 或者 $\text{LiC}_y$ 表示,对于完整态石墨 $x=1, y=6$ 的理论容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 为了描述Li-GIC相变过程,采用公式①②对相变电位下的 $\Delta x_i$ 值和 $\Delta y_i$ 值进行求解,所得结果如表2所示.

$$\Delta x_i \approx \frac{1}{2} \times \frac{Q_{ci} + Q_{di}}{372} \quad \text{①}$$

$$\Delta y_i \approx \frac{6}{\sum \Delta x_i} \quad \text{②}$$

表2 相变电位下的 $\Delta x_i$ 和 $\Delta y_i$ 值

$\Delta x_1/\Delta y_1$	$\Delta x_2/\Delta y_2$	$\Delta x_3/\Delta y_3$
0.173/34.7	0.344/11.6	0.493/5.94

由表2可知:计算出的 $\Delta x$ 值与文献[6]中报道的 $\Delta x$ 值0.17,0.34,0.5基本一致. 根据石墨层间

化合物阶化合物的定义和3种相变下的 $\Delta y$ 值,笔者推测锂石墨层间化合物在嵌脱锂过程中存在以下4种阶化合物:八阶化合物 $\text{LiC}_{72}$ ,四阶化合物 $\text{LiC}_{36}$ ,二阶化合物 $\text{LiC}_{12}$ 和一阶化合物 $\text{LiC}_6$ . 由此锂石墨层间化合物在嵌脱锂过程中可能发生3个相变过程: I.  $\text{LiC}_{72}$  (八阶)  $\leftrightarrow$   $\text{LiC}_{36}$  (四阶); II.  $\text{LiC}_{36}$  (四阶)  $\leftrightarrow$   $\text{LiC}_{12}$  (二阶); III.  $\text{LiC}_{12}$  (二阶)  $\leftrightarrow$   $\text{LiC}_6$  (一阶). 为了更好地说明锂石墨层间化合物在嵌脱锂过程中的相变过程,笔者研究了石墨电极在不同相变电位下的交流阻抗变化,如图4所示.

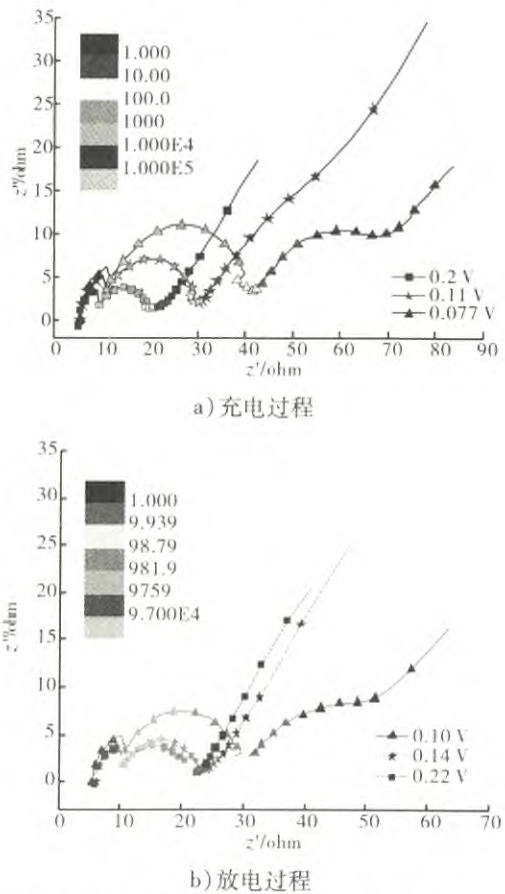


图4 相变电位下石墨电极的交流阻抗图谱

图4表明:在I和II相变电位下石墨电极的交流阻抗图谱由高频区的2个半圆和低频区的1条45°的直线组成,分别对应了锂离子穿过SEI膜的膜阻抗 $R_f$ ,锂离子在活性物质界面的电化学反应阻抗 $R_{ct}$ 和锂离子在石墨体相中的扩散阻抗 $Z_w$ . 与I和II相变电位下的交流阻抗图谱相比,III相变电位下的交流阻抗图谱在次低频区多出1个半圆,这可能是由于在III相变电位下,电极表面锂石墨层间化合物接近饱和 $\text{LiC}_6$ ,当施加单向极化时间较长的低

(下转第19页)

1%醋酸为290 CFU/g,2%醋酸为300 CFU/g.1%醋酸效果略好于2%醋酸.

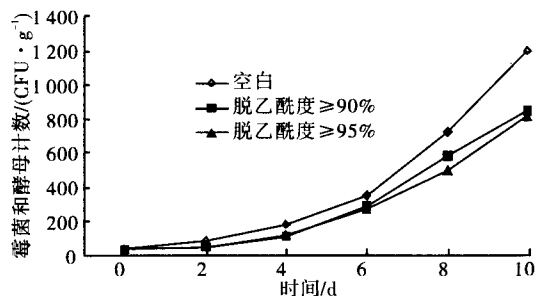


图5 不同脱乙酰度壳聚糖条件下的霉菌计数(壳聚糖浓度5 mg/mL,醋酸1%)

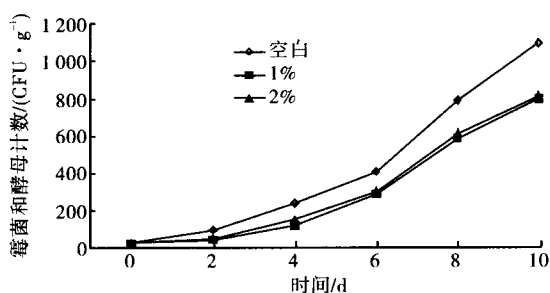


图6 不同醋酸浓度的壳聚糖条件下霉菌计数(壳聚糖浓度5 mg/mL,脱乙酰度≥95%)

### 3 结论

通过菌落总数和霉菌数的测定,考察了不同脱

乙酰度、不同浓度的壳聚糖及醋酸浓度对肉品微生物抑制的影响,得出抑菌效果最佳条件的壳聚糖浓度为5 mg/mL,脱乙酰度≥95%,醋酸1%。研究表明壳聚糖溶液对肉品中微生物具有抑制效果。

#### 参考文献:

- [1] 董佳.壳聚糖在食品工业中的应用[J].粮油加工与食品机械,2001(8):40.
- [2] 赵希荣,夏文水.壳聚糖的抗菌防腐活性及其在食品保藏中的应用[J].食品研究与开发,2006(27):157.
- [3] 张茹,李金花,柴兆祥,等.壳聚糖抑菌作用的研究[J].中国马铃薯,2009,23(6):338.
- [4] 路振香,路颖,商常发,等.壳聚糖对五种细菌体外的抑制试验[J].动物医学进展,2006,27(3):62.
- [5] 冯小强,杨声,王廷璞,等.不同分子量壳聚糖对大肠杆菌抑制作用规律及其机理探讨[J].中国酿造,2007,167(2):16.
- [6] 黄现青,李云冰,李苗云,等.壳聚糖、ε-聚赖氨酸、Nisin抑制沙门氏菌效果研究[J].浙江农业科学,2009(4):738.
- [7] 刘书亮,夏静华,叶劲松,等.三种天然保鲜剂对肉中腐败菌和致病菌的抑制效果[J].食品与发酵工业,2010,36(3):46.
- [8] 胡瑛,杜予民,刘慧.壳聚糖-百里香酚复合物的抑菌活性研究[J].武汉大学学报:理学版,2003(4):261.
- [9] GB 4789—2010,食品微生物学检验标准[S].

(上接第6页)

频交流信号时,电极表面生成了更高阶的锂石墨层间化合物所致.

### 3 结论

1)通过非线性拟合不同扫描速度下石墨电极循环伏安曲线上的阳极峰电量 $Q$ ,求得其与扫描速度 $v$ 的关系为 $Q=0.8v^{-0.506}$ ,由此判定石墨电极阳极过程的速度控制步骤为锂离子在石墨体相中的扩散步骤.

2)石墨电极的嵌脱锂过程分别在0.20/0.22 V, 0.11/0.14 V, 0.08/0.10 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)存在3个明显的充放电平台,每个平台为1个两相共存区,可能对应了3个锂石墨层间化合物的相变过程:LiC<sub>72</sub>(八阶)⇌LiC<sub>36</sub>(四阶);LiC<sub>36</sub>(四阶)⇌LiC<sub>12</sub>(二阶);LiC<sub>12</sub>(二阶)⇌LiC<sub>6</sub>(一阶).

#### 参考文献:

- [1] 杨绍斌,费晓飞,蒋娜.增大层间距对天然石墨可逆储锂性能的影响研究[J].化学学报,2009,67(17):1995.
- [2] 张万红,岳敏.锂离子蓄电池碳负极材料的嵌锂动力学研究[J].电源技术,2010,34(5):431.
- [3] Yamaguchi S. In-situ electrochemical AFM observations of SEI filmformation on graphite anode[J]. Tanso (Japanese), 1999, 186:39.
- [4] Verbrugge M W, Koch B J. Modeling lithium intercalation of single-fiber carbon microelectrodes[J]. J Electr Society, 1999, 143:600.
- [5] Yazami R, Reynier Y F. Mechanism of self-discharge in graphite-lithium anode[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47:1217.
- [6] 吴宇平,戴晓兵,马军旗,等.锂离子电池——应用与实践[M].北京:化学工业出版社,2004:54-57.