

## 用气体吸附 BET 表面积和 DFT 表面能表征先进电池负极



锂离子电池是一种先进的技术，将在能源向可再生和可持续的解决方案过渡中发挥关键作用。高能量密度、长循环寿命和安全性的提高推动了它们的应用。在汽车、电网储能和电子消费品领域的应用将继续推动它们在未来几年的增长。

负极是电池的关键组成部分，石墨由于成本低、含量丰富、无毒和结构稳定，因而一直是电池的主要材料。然而，为了提高电池性能，人们正在研究石墨烯和氧化石墨烯等替代材料。本应用笔记将使用几种 **Micromeritics** 物理吸附装置分析这三种材料。

本案例对锂离子电池常用负极材料石墨进行了 BET 表面积和 DFT 表面能分布表征，并与其它替代负极材料进行了比较。

## 材料和设备

商业石墨负极粉末 (Sigma Aldrich Lot# MKCK3331)、氧化石墨烯 (Sigma Aldrich Lot# MKCP6914) 和石墨烯 (Sigma Aldrich Lot# MKCP4019) 在三台 Micromeritics 物理吸附仪器上进行分析：Gemini、TriStar 和 3Flex。



GEMINI



TRISTAR



3FLEX

**Gemini** 是专门为快速表面积测量而设计的。它使用了吸附质速率注气方法，按照样品吸附气体的速率注气，这使得速度比典型的测压仪器更快。此外，对每个分析进行空白管校正，可以得到精确的结果，误差更小。这允许用氮气吸附气体进行低比表面积表征，这比用氦分析更实惠。另一方面，**TriStar** 是为高通量实验室环境设计的，在一个杜瓦瓶中有效地分析三个样品。**TriStar** 也有氦气选项可用于低表面积 BET 分析。**3Flex** 设计用于高通量研究，具有多种功能，包括微孔和蒸汽分析，以及氦分析，并支持静态或动态化学吸附实验。

## 实验

所有样品在 300°C 的抽空条件下，在 Smart VacPrep 上脱气 60 分钟。称重样品以获得脱气后样品质量后，将其安装在每个仪器上，以在液氮温度 77K 下使用氮气吸附气体进行分析。在 **TriStar** 和 **Gemini** 上收集了从 0.05 到 0.3 的 11 个点的相对压力。在 **3Flex** 上收集了饱和压力点前的完全吸附和脱附等温线。

## 表面积

从不同 Micromeritics 的物理吸附仪上收集的 BET 表面积结果显示出良好的重复性，如下表所示。

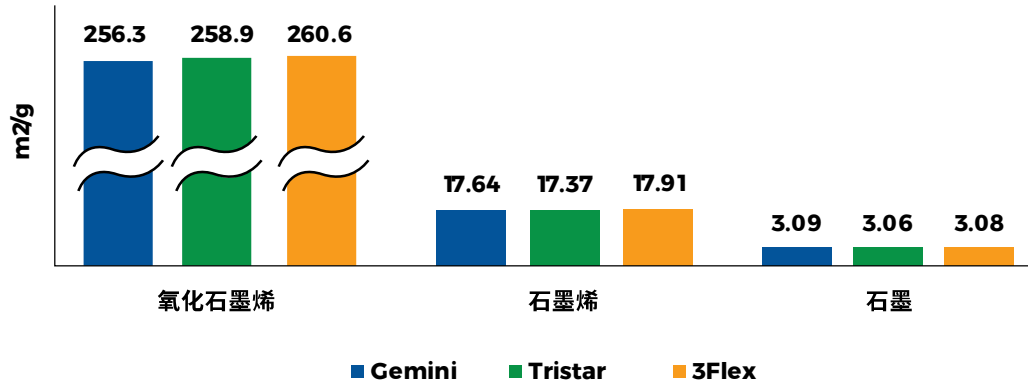


图1. 常用负极材料的氮吸附BET表面积结果。

有意思的是，当选择典型的0.05-0.3相对压力范围进行BET计算时，石墨和石墨烯样品都无法获得可靠的BET拟合线性度。当选择典型压力范围时，BET计算如图2所示。

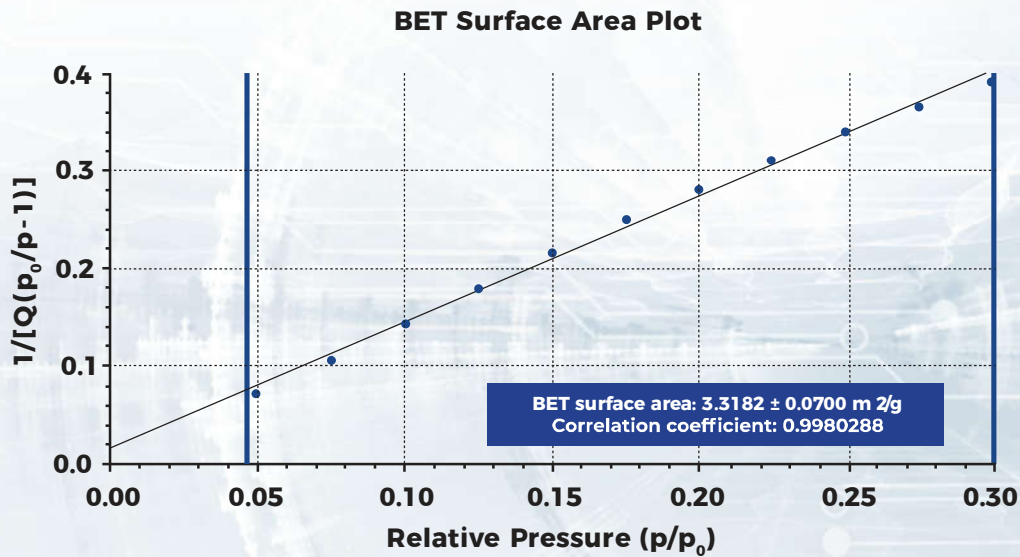


图2. 选取典型相对压力范围为0.05-0.3  $p/p_0$  的3Flex石墨负极的BET变换图。

石墨和石墨烯在这个范围内都有两个线性区域。在图3所示的Rouquerol变换图中，这些多个线性区域更加显著地显示出来，这在为BET计算选择合适的相对压力范围时起到了很好的指导作用，尤其是当线性BET相对压力拟合范围偏离典型的0.05-0.3相对压力[1]时。

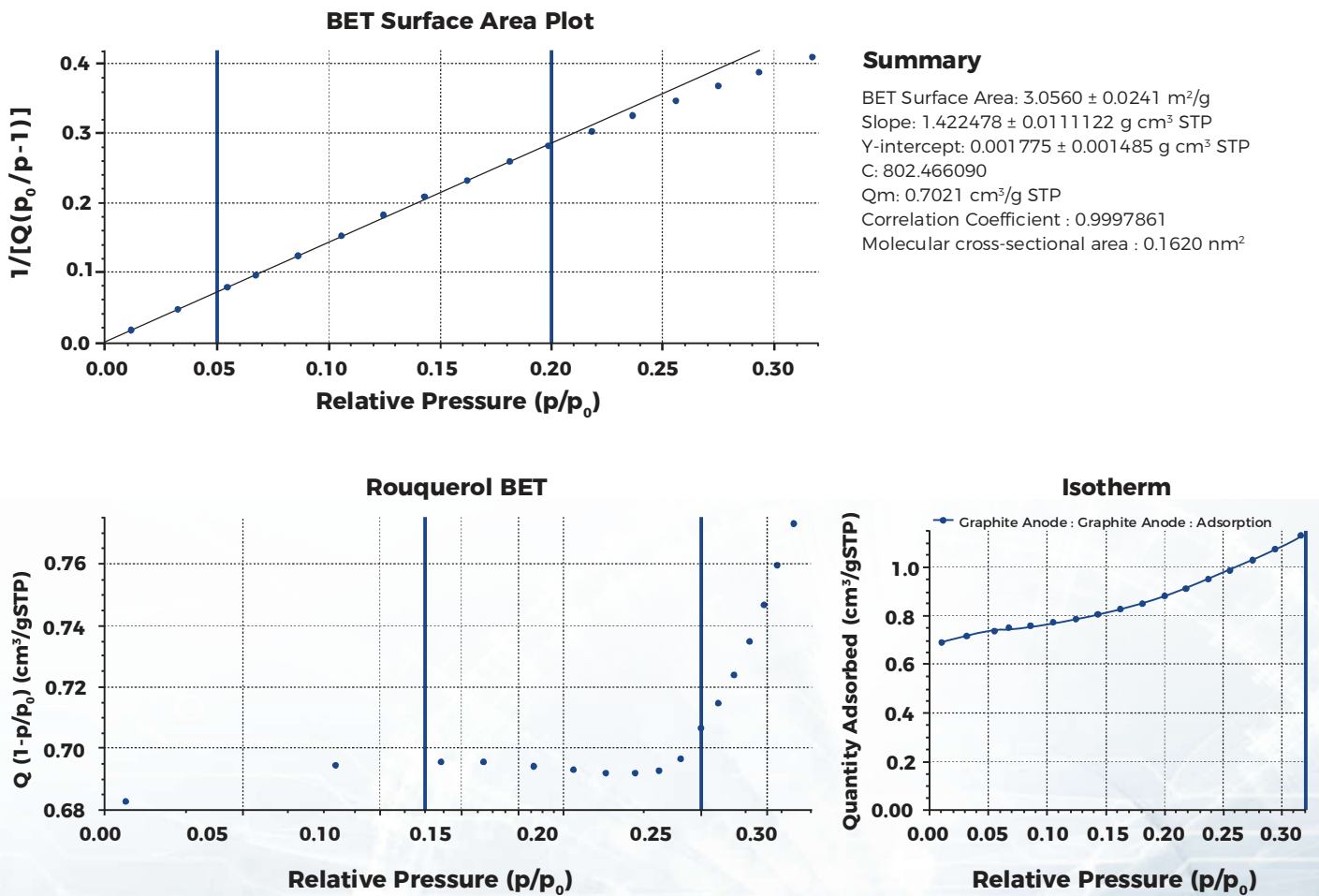


图3. 在TriStar II Plus上分析的石墨负极数据包括左上的BET变换图、左下的Rouquerol变换图和右下的MicroActive软件提供的等温线。

随着压力的增加，这些不同寻常的等温线似乎反映了相应的转变，即氮在石墨烯薄片表面的堆积转变。如图4所示，在低压下，氮分子很容易位于石墨环的顶部，由于氮气分子更大的尺寸，氮分子与相邻的碳环略微重叠。随着压力的增加，更多的氮分子被引入，它们在表面变得更加紧密地结合在一起，每个分子不再处于直接位于石墨环顶部的状态。这些等温线的形状捕捉了吸附质的重新排列，以容纳更多的氮气吸附。

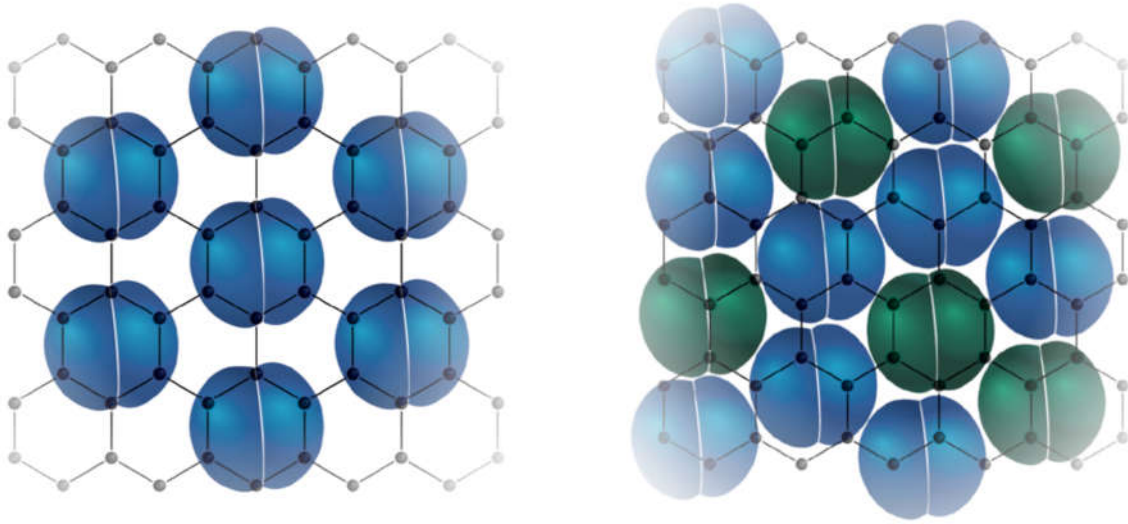


图4：氮在石墨烯片表面的堆积转变图，随着压力从低压（左侧）增加到高压（右侧）。

在发生堆积转变效应之前，应选择压力较低的线性区域，以获得精确的样品 BET 表面积。为所提供的样品选择 0.05 至 0.2 的相对压力范围后，BET 线性拟合产生了良好的线性度，相关系数大于 0.999，如图 5 所示。

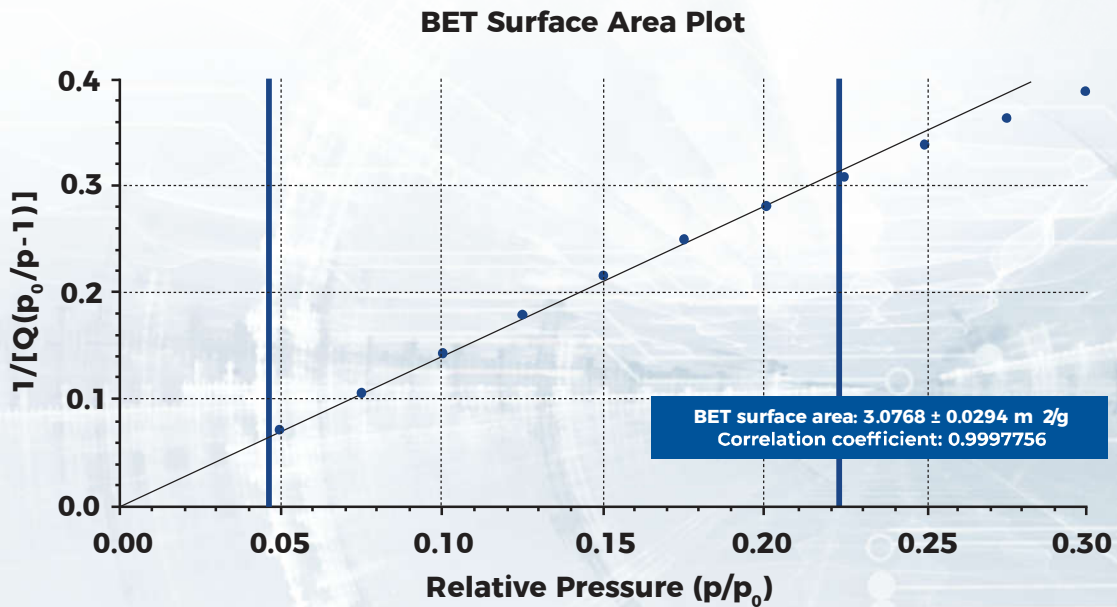


图5. 从3Flex的石墨负极的BET变换图中选择了相关系数较好的第一个线性范围。

## DFT 表面能

DFT 表面能方法通过对基于具有不同表面能的非多孔表面模型等温线库的实验等温线进行反卷积来表征表面能的不均匀性 [2]。DFT 表面能数据揭示了样品表面与其表面上存在的吸附气体的相互作用。通过绘制增量表面积与以开尔文为单位的吸附势能 ( $\epsilon/k$ ) 的关系图, 获得了表面能分布, 该吸附势能与等量吸附热有关。温度越低意味着表面和吸附气体之间的相互作用越小, 温度越高意味着相互作用越强。

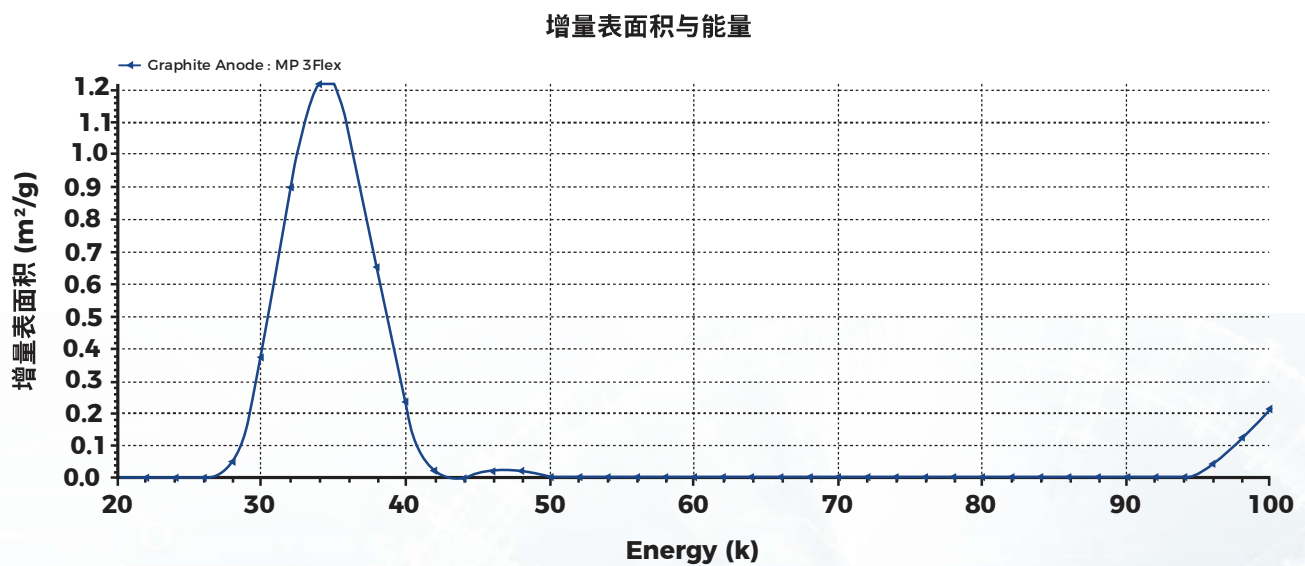


图 6. 石墨负极的 DFT 表面能分布。

更重要的是, 吸附能揭示了石墨或石墨烯的表面拓扑特征。50~60K 范围的吸附势能代表基面, 50K 以下的吸附势能代表柱面, 60K 以上的吸附势能代表缺陷 [3]。小于 20K 的吸附势能代表氮气冷凝, 与材料表面能无关。当吸附势能大于 100K 时, 表明存在微孔。石墨负极样品的表面能分布如图 6 所示。吸附势能峰值主要集中在 30-40K 附近的柱面, 100K 的吸附势能反映了一些微孔的存在。

图7显示了石墨负极、石墨烯和氧化石墨烯的DFT表面能分布叠加图。石墨烯样品由柱面和一些缺陷组成。氧化石墨烯由棱面、基面和缺陷组成，其中基面对总表面积的贡献最大。100K的吸附势能预示着一些微孔的存在。相比之下，石墨烯与氮的相互作用比石墨负极样品更强，氧化石墨烯在最大的表面积上表现出最强的相互作用。

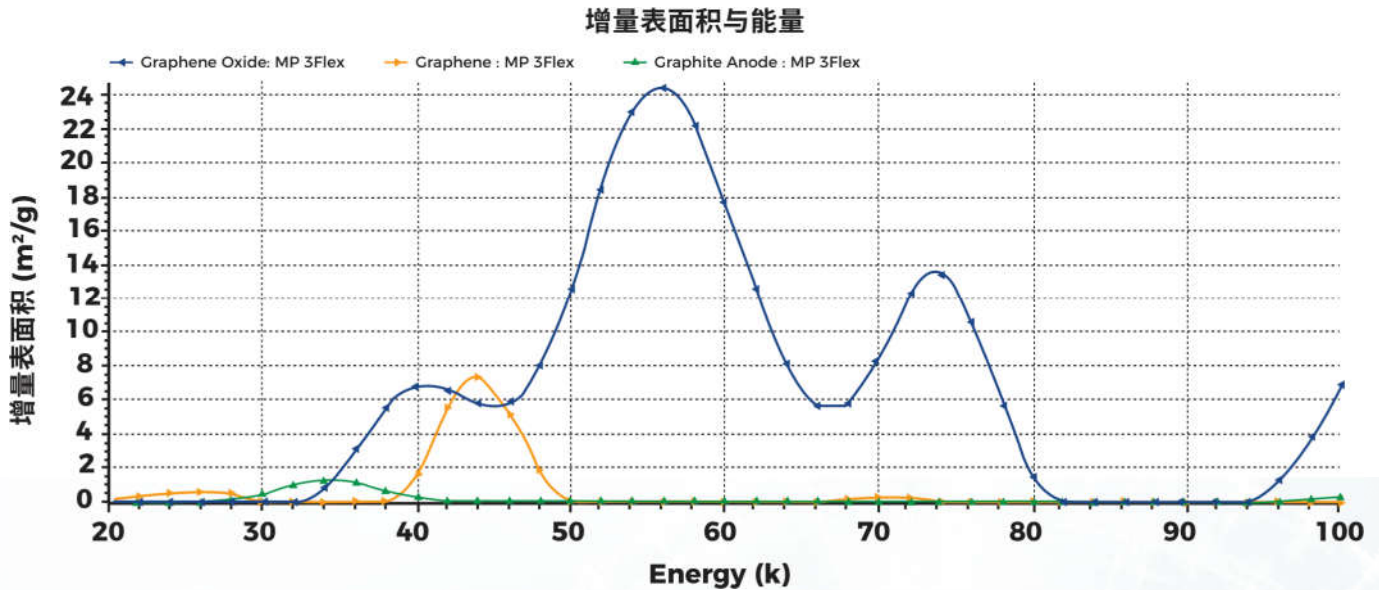


图7. 石墨、石墨烯和氧化石墨烯的DFT表面能分布覆盖层。

## 结论

单次氮气吸附等温线吸附实验运行可以揭示关于材料的深入信息。石墨和石墨烯BET表面积拟合计算的相对压力选择范围偏离0.05至0.3  $p/p_0$  的标准压力范围，这是由于等温线中的台阶变化反映了石墨和石墨烯的相应堆积状态转变。DFT表面能揭示了锂离子电池常用材料的表面拓扑特征。

## 参考文献

- [1] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160 (2007) 49-56.
- [2] J.P. Olivier. *Fundamentals of Adsorption* (1996) 699-707.
- [3] J.P. Olivier, M. Winter, J. Power Sources 97-98 (2001) 151-155.