

不同充放电模式影响还原氧化石墨烯电极储锂性能的实验分析

张改 谢海妹 宋海滨 李晓菲 张茜 亢一澜

Experimental analysis of influence of different charge–discharge modes on lithium storage performance of reduced graphene oxide electrodes

Zhang Gai Xie Hai-Mei Song Hai-Bin Li Xiao-Fei Zhang Qian Kang Yi-Lan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 066501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211405

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211405>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Si_n 团簇/石墨烯($n \leq 6$)结构稳定性和储锂性能的第一性原理计算

First–principles study of structural stability and lithium storage property of Si_n clusters ($n \leq 6$) adsorbed on graphene

物理学报. 2021, 70(19): 198101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210521>

水合肼还原的氧化石墨烯吸附NO₂的实验研究

Adsorption of NO₂ by hydrazine hydrate–reduced graphene oxide

物理学报. 2019, 68(11): 118102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182242>

还原温度对氧化石墨烯结构及室温下H₂敏感性能的影响

Effect of reduction temperature on structure and hydrogen sensitivity of graphene oxides at room temperature

物理学报. 2017, 66(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.080701>

Li离子电池负极材料石墨炔在B, N掺杂调控下的储Li性能优化

Optimized Li storage performance of B, N doped graphyne as Li–ion battery anode materials

物理学报. 2019, 68(21): 213601 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191161>

基于温度的亚稳态氧化石墨烯性能

Temperature–dependent properties of metastable graphene oxide

物理学报. 2019, 68(15): 156501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190670>

金属表面等离激元耦合理论研究进展

Research progress of coupling theory of metal surface plasmon

物理学报. 2019, 68(24): 247301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191369>

不同充放电模式影响还原氧化石墨烯电极 储锂性能的实验分析*

张改¹⁾²⁾ 谢海妹^{1)2)†} 宋海滨¹⁾²⁾ 李晓菲¹⁾²⁾ 张茜¹⁾²⁾ 亢一澜¹⁾²⁾

1) (天津大学, 天津市现代工程力学重点实验室, 天津 300350)

2) (天津大学机械工程学院力学系, 天津 300350)

(2021年7月29日收到; 2021年9月13日收到修改稿)

针对充放电模式对电极储锂性能的影响开展综合实验研究与机理分析. 设计了4种充放电模式, 进行不同充放电模式下还原氧化石墨烯电极的储锂性能实验, 并从电极动态反应性能和应变两方面开展实验分析充放电模式对储锂时间和容量的影响机理. 实验结果显示, 不同充放电模式下电极储锂时间越短容量折损越多, 综合数据分析指出电荷转移阻抗、扩散系数、过电位和应变均表现出了非线性和阶段性的特点. 最后提出“大电流-小电流”模式为可行的充放电优化方案, 利用电化学反应的非线性平衡了快充技术中时间和容量之间的矛盾, 为快速充电技术的设计和 optimization 提供了一定的指导.

关键词: 充放电模式, 储锂性能, 动态过程, 机理分析

PACS: 65.40.gk, 82.47.Aa, 62.20.-x, 46.80.+j

DOI: 10.7498/aps.71.20211405

1 引言

快充技术是推动锂电池发展的重要方向^[1-3], 其核心是充放电模式的选择, 其中增大电流可提高储锂效率, 但会降低储锂容量, 导致电池寿命衰减^[4]. 通过实验探究不同充放电模式下电极储锂性能, 理解其内部作用机制, 是优化充放电模式, 推动快充技术发展的科学基础.

锂离子电池标准充放电模式是恒流恒压 (constant current constant voltage, CCCV) 模式, 即先恒定电流后恒定电压^[3,5], 由于恒压阶段延长充电时间且对容量贡献较小, 追求快速充电时可不考虑该阶段^[5]. 研究表明, 增加电流能缩短储锂时间, 同时带来电极应力增加^[6,7]、阻抗增大^[8,9]、容量折损^[10,11]等一系列负面响应. 近年来为兼顾储锂时

间和容量, 研究学者提出了多种充放电模式, 其中不同电流组合的多阶段恒流模式应用较为广泛^[5,12-14]. 研究多阶段恒流模式对电极材料储锂性能的影响, 主要分析储锂时间、容量、能量损耗以及库仑效率等关键电化学参数. 在理论与数值模拟研究方面, Xu 等^[15]表明不同电流水平的两阶段恒流模式对应不同的电池能量损失; Suresh 和 Rengaswamy^[16]基于电化学模型对比了多阶段恒流模式与恒定大电流模式的储锂性能, 结果显示前者减少了容量损失但增大了充电时间; 还有一些研究通过等效电路模型得到不同充放电模式下电极材料的储锂性能, 大多都表明相比恒定小电流模式, 多阶段恒流模式在牺牲部分能量下可减少充电时间^[17,18]. 这些研究多采用简化模型, 如考虑单个理想颗粒、锂离子浓度均匀分布等, 很难准确模拟电极材料的实际工作状态. 由此研究学者开展了多阶段恒流模式影响储

* 国家自然科学基金 (批准号: 12072228, 12021002) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2021M692388) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiehaimei@tju.edu.cn

锂性能的实验研究,并与 CCCV 模式进行比较,一些代表性工作如下: Waldmann 等^[19]使用三电极电池测量多组充放电模式下石墨电极的储锂情况,结果表明在容量保持率相当的情况下,两阶段恒流模式的充电时间比恒定小电流模式短; Liu 等^[20]基于正交实验选择出的五阶段恒流模式能提高库仑效率且缩短充电时间; Ji 等^[13]针对 18650 商用电池通过多组三阶段恒流模式下的实验测试表明电流大小为 $1C-0.5C-0.3C$ (C 表示电池充放电能力倍率),且截止条件为 70%-80%-100% 的充放电模式在牺牲 12% 容量的情况下使得充电时间缩短了 31%.

锂离子电池作为力电耦合的动态系统,电化学脱嵌锂会引起锂离子扩散、电位变化、阻抗演变、浓度梯度分布和应变生成等内部响应,且这些力电行为参数与储锂性能密切相关.由此研究学者以这些参数为抓手关注影响储锂性能的内在机制,目前多集中于单一电流的恒流充放电模式下.例如, Wen 等^[21]根据能斯特-爱因斯坦方程提出双电池系统,测量得到扩散系数随嵌锂程度非线性减小; Sethuraman 等^[22]研究硅薄膜电极电位演化发现恒定大电流模式下嵌锂后期的电位驱动较小,不足以克服嵌锂能垒,从而引起扩散受限; Ko 等^[23]通过电化学阻抗监测石墨电极的锂化过程,结果显示恒定大电流作用下电荷转移阻抗随锂离子嵌入增大并在嵌锂末期急剧上升,导致电位提前到达截止电压造成容量衰减; Finegan 等^[24]使用原位 X 射线衍射技术量化石墨电极沿厚度方向的锂浓度分布,结果显示电流越大浓度梯度越大,由此引起的浓差极化越大,进而固相扩散受阻电池容量减小; Xie 等^[11]通过原位拉曼光谱表征石墨烯电极微结构应变/应力的电流依赖性,分析表明高电流下更多锂离子聚集在石墨烯表面和边缘,从而浓度梯度大,微结构应变/应力大.近期也有少量研究关注多阶段恒流模式下的储锂性能机理分析,例如 An 等^[25]通过分析三阶段恒流模式下的容量-电压微分曲线认为其优良的储锂性能归因于阶梯式电流密度嵌锂降低电荷转移阻抗; Zhang^[26]研究三电极电池的正负极电位,结果显示先小后大电流的两阶段恒流模式导致石墨电极电位快速下降,不利于循环性能; Anseán 等^[14]表明两阶段恒流模式下嵌锂后期施加小电流可减少内

部电阻加热引起的能量损失,有利于循环.综上所述,围绕充放电模式影响电极储锂性能的研究已取得一些进展,受原位实验测量技术限制,已有研究涉及的充放电模式与储锂性能内在作用机制的探究还多从单一角度进行,忽略了力-电化学多场耦合特性,这限制了对充放电模式影响储锂性能机理的充分认知,无法为快充技术提供可行的优化方案.

本文针对充放电模式影响电极储锂性能问题开展综合实验研究与分析.设计了两组两阶段恒流模式,以两种恒流模式作为参考,采用充放电循环测试 4 种充放电模式下还原氧化石墨烯电极的储锂性能;结合电化学阻抗测试、恒电流间歇滴定方法和原位拉曼光谱技术测量嵌锂过程中电极阻抗、扩散和微结构应变的演化规律,综合分析不同充放电模式对储锂性能的影响机制;最后基于实验结果选取现有实验中最优的充放电模式并分析充放电模式的优化途径,为提高锂离子电池快速充电功能提供实验基础和科学依据.

2 充放电模式与综合力电化学实验

为研究充放电模式对电极储锂性能的影响,受现有快速充电技术的启发,本文设计采用 4 组不同充放电模式进行对比实验,其核心在于恒流模式的基础上引入另一电流,形成两个连续但电流大小不同的两阶段恒流模式,具体如图 1 所示.组 A 和组 D 为恒定小电流模式和恒定大电流模式,均为参考组,用于对比分析两阶段恒流模式加载时电极性能的优劣程度;组 B 和组 C 为两阶段恒流模式,均为实验组,其中实验组 B 包含初始大电流阶段接小电流恒流阶段,实验组 C 包含初始小电流阶段接大电流恒流阶段,大电流阶段和小电流阶段的电流密度分别为 160 和 $40 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$,设置 45% 嵌锂状态 (state of charge, SOC) 为阶段-I 嵌锂截止点,调整电流直至阶段-II 电压达到 0.1 V .本文实验测试对象为半电池,放电过程对应嵌锂,充电过程对应脱锂,由于研究的是充放电模式影响的嵌锂行为,上文设计的 4 种模式均施加到放电阶段,为排除充电阶段影响,使用小电流恒流脱锂.

以实验组 B (大电流-小电流) 为例,表 1 列出了详细的充放电步骤,其他 3 组充放电模式除电流大小外,其他条件相同.

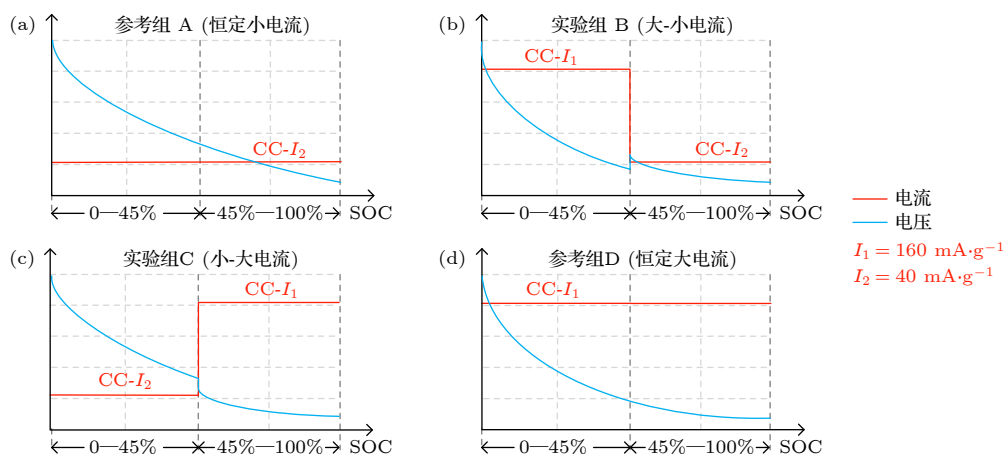


图 1 4组放电模式示意图 (a) 参考组 A, 恒定小电流模式; (b) 实验组 B, 大电流-小电流模式; (c) 实验组 C, 小电流-大电流模式; (d) 参考组 D, 恒定大电流模式 (I_1 表示大电流阶段的电流密度, I_2 表示小电流阶段的电流密度)

Fig. 1. Schematic diagram of four discharge modes: (a) Reference group A, constant low current mode; (b) experiment group B, high current-low current mode; (c) experiment group C, low current-high current mode; (d) reference group D, constant high current mode (I_1 represents the current density at the high current stage, I_2 represents the current density at the low current stage).

表 1 实验组 B (大电流-小电流) 加载流程示意
Table 1. Schematic diagram of the process of experimental group B (high current-low current).

| 实验步骤 | 工步模式 | 电流密度 | 结束条件 |
|------|------|--|------------------------|
| 1 | 静置 | 0 | $t = 1 \text{ min}$ |
| 2 | 放电 | $I_1 = 160 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ | $\text{SOC} = 45\%$ |
| 3 | 放电 | $I_2 = 40 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ | $V \leq 0.1 \text{ V}$ |
| 4 | 静置 | 0 | $t = 10 \text{ min}$ |
| 5 | 充电 | $I_2 = 40 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ | $V \geq 2 \text{ V}$ |

还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO) 在锂离子电池材料方面具有潜在的应用前景 [27,28]. 本文选择 rGO 为研究对象, 采用的工作电极是由质量分数为 96% 的还原氧化石墨烯粉末 (重庆佳材科技, 中国) 和质量分数 4% 的瓜尔豆胶

混合研磨并涂覆到抽丝铜网上制成. 还原氧化石墨烯粉末通过最常见的 Hummers 氧化还原法制备, 主要参数如下: 片径 $D_{50} < 10 \mu\text{m}$, 比表面积 $180\text{--}280 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 厚度 $< 10 \text{ nm}$. 铜网的网格间距约 $40 \mu\text{m}$, 铜线直径约 $50 \mu\text{m}$, 厚度约 $100 \mu\text{m}$. 最终冲压制成的圆形极片直径约 12 mm , 厚度约 $20 \mu\text{m}$, 单位面积活性物质负载量保持在 $(1.0 \pm 0.1) \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. 图 2(a) 提供了 rGO 电极样品去基线后的拉曼光谱图, 在 1332 和 1595 cm^{-1} 处出现了 2 个特征峰, 分别对应 D 峰和 G 峰, 峰强比 $I_D/I_G \approx 1.35$, 表明还原过程中形成了较多结构缺陷 [29]. 选择金属锂箔 (约 $450 \mu\text{m}$, 天津中能锂业有限公司) 为对电极, 制备的 rGO 极片为工作电极, 微孔聚丙烯膜 (Celgard 2400, 约 $28 \mu\text{m}$, 美国 Celgard 公司)

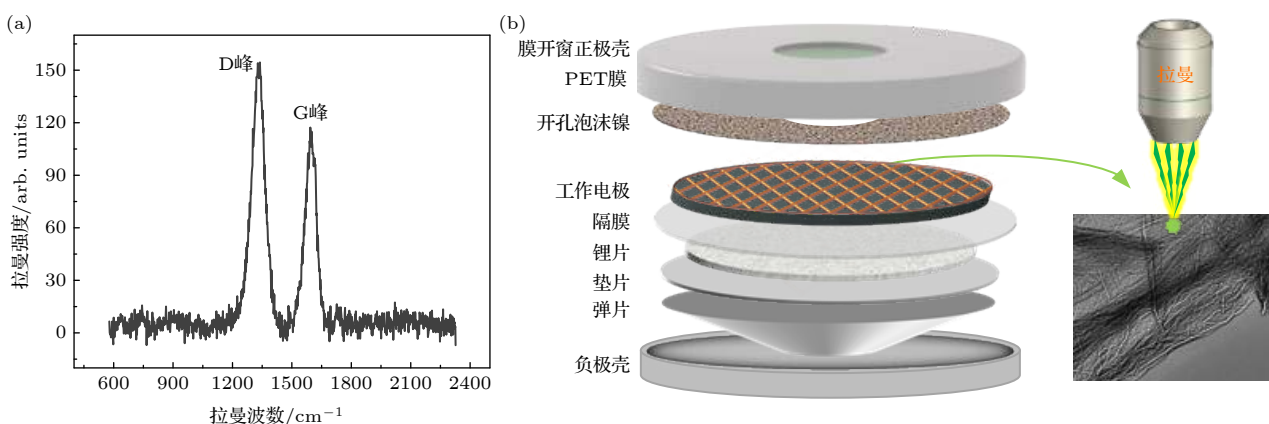


图 2 (a) rGO 电极的拉曼光谱图; (b) 改进的 CR2032 纽扣电池结构示意图, 具有可视的 Kapton 窗口以实现拉曼测量

Fig. 2. (a) Raman spectrum of rGO electrode; (b) schematic diagram of the modified CR2032 coin-cell assembly including a visible Kapton window to realize Raman measurement.

为隔膜, 电解液为浓度为 1.1 mol/L 的 LiPF_6 溶于质量比为 18:52:15 的 EC, EMC 和 EA 的混合溶液 (中国广州天赐), 按照图 2(b) 所示电池结构在充满氩气的真空手套箱 (S175S, 成都德力斯实业有限公司, 氧和水的体积分数 $\leq 0.1 \times 10^{-6}$) 中组装成课题组改进的带 PET (约 50 μm) 透明窗口的 CR2032 型纽扣式电池. 4 组实验采用的电极和电池为同一批次制备, 电极负载量基本一致. 根据表 1 所设循环加载步骤, 使用 LAND-CT2001A 蓝电电池测试仪进行 4 组模式下的电化学循环实验, 以获得充放电模式对 rGO 电极储锂性能的影响.

为从不同角度综合分析不同放电模式对储锂性能的影响机制, 本文开展了两类实验. 1) 从电极动态反应过程角度分析放电模式对储锂性能的影响机制, 分别采用上海辰华 (CHI660A) 电化学工作站和蓝电测试仪对第 4 次嵌锂过程的电极开展电化学阻抗测试和恒电流间歇滴定 (galvanostatic intermittent titration technique, GITT) 测试, 阻抗测试频率范围 50 mHz—100 kHz, 扰动振幅 5 mV; GITT 测试脉冲时间 10 min, 静置时间 40 min. 为消除环境因素对实验结果的干扰, 以上实验均在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱 (SPX-50B, 上海坤天实验室仪器有限公司) 中操作, 且同一组充放电模式下选择 3 个电池作为平行样品进行分析. 2) 从电极材料应变角度, 基于本课题组的拉曼光谱-微观变形测量技术^[30], 采用 Renishaw inVia 拉曼显微仪对第 4 次嵌锂过程中的电极进行原位拉曼应变测量, 参数设置如下: 50 倍长焦镜头, 波长 633 nm 的激光光源, 激光功率为 10 mW, 曝光时间 3 s. 为减少噪声并避免电荷耦合器件饱和, 对电极进行 30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ 的 Mapping 区域扫描, 网格间距为 15 μm , 即每次采集获得 9 个光谱以计算特征峰频移平均值和误差线.

3 四种充放电模式下的电极储锂性能实验

研究快充技术的有效途径之一是实验测量不同充放电模式加载下电极储锂性能, 其中储锂时间和容量是度量电极储锂性能的直接参量, 容量保持率、库仑效率和能量比率是与容量关联的循环参数, 也是评价储锂性能的重要参量. 本节主要从储锂时间、比容量和循环参数这 3 个方面展示充放电

模式影响电极储锂性能的实验结果.

首先关注储锂过程的最基本参数——储锂时间和比容量, 一般来说储锂时间越短比容量越高, 相应充放电模式下的电极储锂性能越强. 以循环第 4 圈为例, 图 3 给出了 4 种放电加载模式下 rGO 电极的比容量 (左轴) 和储锂时间 (右轴), 其中比容量由时间乘以相应电流密度得到. 可以看到, 相对于参考组 A (恒定小电流) 加载电极, 其余 3 组放电模式均缩短了时间而损失了部分容量, 二者无法同时达到最优, 呈现出储锂时间越短容量折损越多的规律, 即实验组 B 模式储锂时间和容量缩短最少, 实验组 C 次之, 参考组 D 加载缩短最大. 定量来说实验组 B、实验组 C 和参考组 D 分别使得储锂时间缩短 34.9%, 48.3% 和 80.9%, 比容量减少 5.2%, 21.7% 和 25.5%.

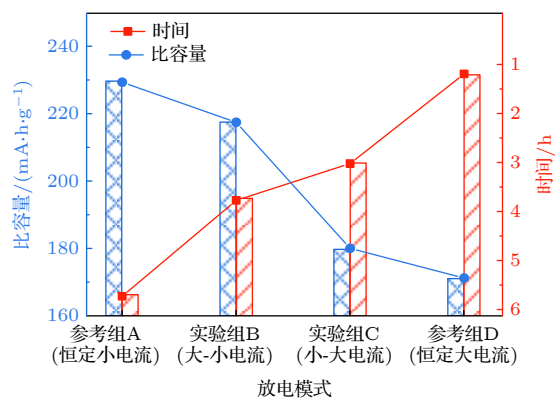


图 3 放电模式对循环第 4 圈比容量 (左轴) 和时间 (右轴) 的影响

Fig. 3. Effects of discharge modes on the specific capacity (left axis) and time (right axis) of the 4th cycle.

由于 rGO 电极存在较多结构缺陷, 初始循环时将不可逆地消耗活性物质而导致首圈库仑效率较低及初始容量衰减快等局限^[31,32], 这是 rGO 作为电极研究时需要关注的问题. 本文研究重点是不同充放电模式影响的电极循环性能, 因此储锂性能参量从第 2 圈数据开始计及. 循环参数——容量保持率, 主要用来衡量容量衰退快慢, 循环过程中容量保持率越高循环稳定性越好, 相应充放电模式调控的电极储锂性能也越强. 图 4(a) 左轴给出循环过程中不同放电模式下电极的容量保持率演化曲线, 即循环放电比容量与第 2 圈比容量的比值. 结果显示: 循环初期 rGO 电极本身不稳定的微孔缺陷结构导致比容量快速衰减, 放电模式的影响并不明显; 随着循环圈数增大, 与参考组 A 相比, 实验

组 B、实验组 C 和参考组 D 模式不同程度地降低了容量保持率, 其中 C, D 两组明显加速容量衰退, 以第 50 圈为例, 容量保持率分别降低 1.8%, 14.2%, 21.2%. 循环参数——库仑效率, 作为电池可逆性的量化指标, 库仑效率越高储锂性能越好. 图 4(a) 右轴给出 4 种放电模式加载时循环过程的库仑效率, 即脱锂容量与同循环中嵌锂容量之比. 相比于

参考组 A, 实验组 B 电极的库仑效率有所提升, 而 C, D 两组明显降低. 对于实验组 B 电极而言, 大电流阶段产生的热量既促进活性物质转换又增加副反应活性消耗锂离子, 由此实验组 B 模式表现出略低的容量保持率和最高的库仑效率. 这也说明实验组 B 模式基本保障了 rGO 电极的循环稳定性和可逆能力, 而 C, D 两组模式削弱了其循环稳定性和可逆能力.

此外, 锂离子电池在充放电循环过程中不可避免存在能量损耗, 主要包括内阻热损耗、力学相关的机械损耗, 以及动态反应相关的极化效应和离子传输迁徙引起的损耗等, 作为循环参数之一, 能量损耗越大储锂性能越差. 在一个充放电循环中, 能量损耗表示为电位-时间滞回曲线面积与电流的乘积, 即充电获取能量与放电释放能量之差. 图 4(b) 给出了 4 种放电模式下以第 2 圈能量比率归一化的电极能量比率随循环圈数的变化曲线, 其中能量比率定义为损耗能量与充入能量的比值, 排除了电极差异的影响. 与容量保持率演化规律相似, 循环初期放电模式的影响并不显著, 随着循环圈数增多, 放电模式对能耗比率的影响逐渐明显, 为更直观展示影响趋势, 图 4(c) 给出了循环第 3/25/50 圈能耗比率随放电模式的变化. 结果显示: 第 3 圈没有明显差异; 第 25 圈和第 50 圈循环下 B, C, D 这 3 组引入大电流的放电模式, 相比参考组 A 增大了能量比率, 以第 50 圈为例, 分别增大 10.2%, 35.5% 和 46.8%, 其中以 C, D 两组加载能量损耗较严重, 呼应其较差的循环稳定性和可逆性能.

以上实验测量结果表明快速充放电模式下电极比容量有所降低, 且呈现出储锂时间越短容量折损越多的现象, 与已有研究结果一致 [8,11,23]. 具体而言, 相对于参考组 A (恒定小电流), 实验组 B (大电流-小电流) 牺牲了部分容量和能量, 却缩短了约 35% 的储锂时间, 并且保障了库仑效率和容量保持率, 有利于电极储锂行为; 实验组 C (小电流-大电流) 加载电极缩短了约 48% 的时间, 但容量和循环参数均折损明显; 参考组 D (恒定大电流) 虽显著缩短了时间, 但其余储锂性能参数均严重折损.

4 充放电模式对储锂时间与容量影响机制实验分析

锂离子电池体系存在明显的电化学和力学行为: 充放电过程诱导产生变形、应变、断裂等力学

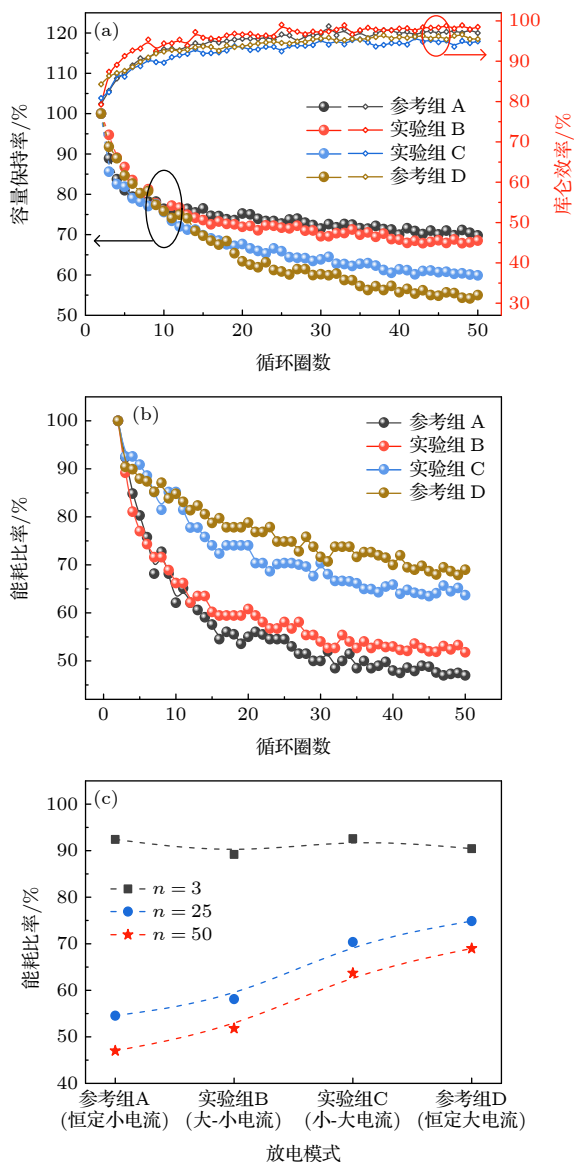


图 4 (a) 4 组放电模式下 rGO 电极容量保持率 (左轴) 和库仑效率 (右轴) 随循环圈数的演化; (b) 4 组放电模式下 rGO 电极能耗比率随循环圈数的变化; (c) 第 3/25/50 圈循环下放电模式对能耗比率的影响

Fig. 4. (a) Evolve of capacity retention rate (left axis) and coulomb efficiency (right axis) of the rGO electrode with the cycles under four discharge modes; (b) evolve of energy consumption rate of rGO electrode with the cycles under four discharge modes; (c) influence of discharge modes on the energy consumption of the 3/25/50 cycle.

响应,同时力学响应调节离子迁移传输、表面电荷转移和界面反应在内的动态过程^[33,34].本节将从电极动态过程和扩散诱导应变两个方面分析充放电模式影响调控电极材料储锂性能的机理.

电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 是表征锂离子和电子迁移扩散与反应等动态过程的有效手段,阻抗值越大动态过程越难进行^[35].图 5(a) 和图 5(b) 分别为 rGO 电极主要动态反应过程及其阻抗图谱.阻抗图谱由 4 部分组成^[35,36]: 1) 超高频部分阻抗图谱与横轴交点表示欧姆阻抗 R_s ; 2) 高频部分半圆表示锂离子通过固体电解质膜 (solid electrolyte interphase, SEI) 阻抗 R_{SEI} ; 3) 中频部分半圆代表电荷传递阻抗 R_{ct} , 对应电极/溶液界面上得到或失去电子生成反应产物的电荷传递过程, 如图 5(a) 的过程-I 所示, 是系统内电化学反应的关键步骤; 4) 低频部分直线对应锂在石墨层间固态扩散过程, 如过程-II 所示. 反应过程可主要由电荷转移阻抗 R_{ct} 进行表征, 阻值越小迁移与反应过程越畅通, 为此采用图 5(b) 内嵌等效电路模型进行拟合, 图 5(c)

给出了第 4 圈嵌锂过程中 4 组放电模式下 3 个 rGO 电极样本的电荷转移阻抗随嵌锂程度的演化曲线, 其中为排除电极差异性, 以相对于嵌锂初始的电荷转移阻抗增量比例 \bar{R}_{ct} 进行展示. 从图 5(c) 可以看出: 1) 随着嵌锂程度加深, 电荷转移阻抗 \bar{R}_{ct} 呈现出非线性增加的趋势, 并且嵌锂阶段-II 的增幅更明显; 2) 相较于参考组 A, 实验组 B, C 和 D 电极的电荷转移阻抗 \bar{R}_{ct} 增加幅度更大, 定量结果显示分别增加 3.8%, 22.8% 和 26.6%, 该数据说明这 3 组放电模式不同程度地削弱了电子和离子的传输迁移能力, 尤其是实验组 C 和参考组 D.

扩散过程主要由扩散系数进行表征, 扩散系数越大锂离子在活性材料内的扩散越快. 由于 EIS 得到的扩散系数未排除极化干扰, 可靠度较低^[37], 本文选用 GITT 方法测量扩散系数. 图 5(d) 给出了第 4 圈嵌锂过程中不同放电模式加载下扩散系数随嵌锂程度的演化曲线, 结果显示: 1) 扩散系数呈现出整体随嵌锂程度非线性减小的趋势, 但不同嵌锂阶段施加的电流水平不同, 减小程度也有所不同;

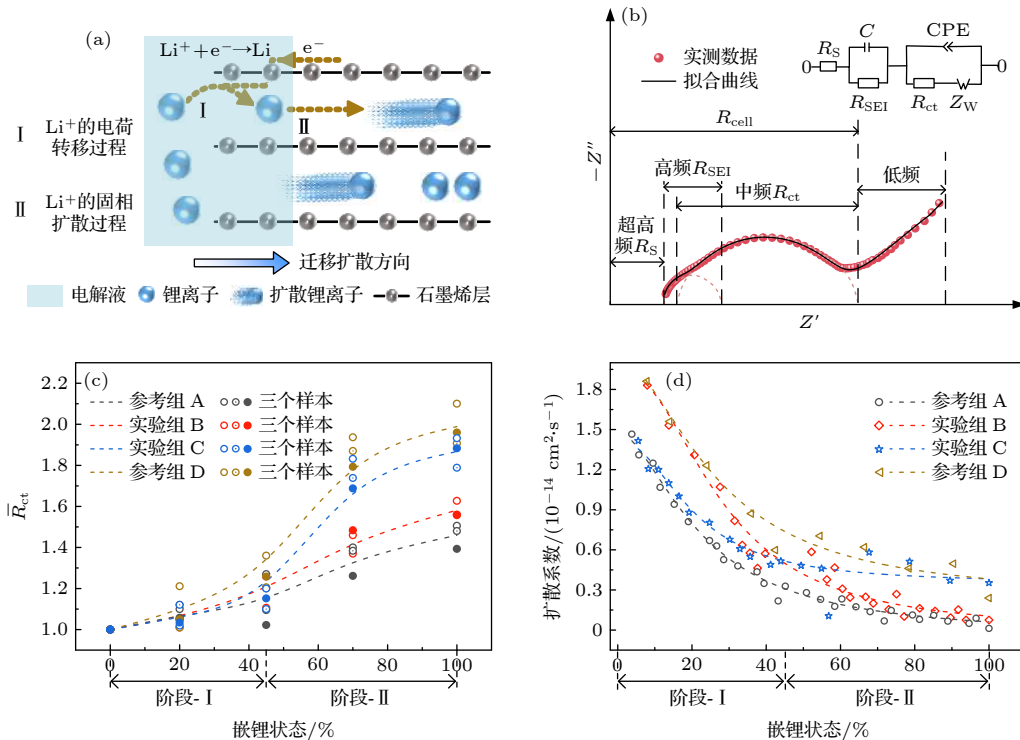


图 5 (a) rGO 电极主要动态反应过程示意图; (b) rGO 电极的标准电化学阻抗图谱和等效电路; (c) 第 4 圈嵌锂过程中 4 组放电模式的电荷转移阻抗增量 \bar{R}_{ct} 随嵌锂阶段的变化; (d) 第 4 圈嵌锂过程中 4 组放电模式的扩散系数随嵌锂阶段的变化

Fig. 5. (a) Schematic diagram of the main dynamic reaction process of rGO electrode; (b) standard electrochemical impedance spectrum and equivalent circuit of the rGO electrode; (c) evolve of charge transfer resistance with the degree of lithiation under four discharge modes of the 4th cycle; (d) evolve of diffusion coefficient with the degree of lithiation under four discharge modes of the 4th cycle.

2) 相对于参考组 A 电极, 组 B, C, D 的扩散系数不同程度增大, 扩散速率加快, 有利于缩短储锂时间.

拉曼光谱技术是测量石墨烯电极应变的有效方法之一, 基本原理为: 石墨烯承受应变时, 其晶格变形使声子振动频率发生变化, 导致特征峰 G 峰和 2D 峰的峰位发生变化, 且峰位变化值与应变线性相关^[38,39], 因此通过检测峰位变化可获取电化学过程中电极应变信息. 由于 rGO 电极的 2D 峰的峰位信息不明显, 本文关注 G 峰频移变化. 假设嵌锂引起石墨烯产生等双轴变形, 结合拉曼光谱测量应变原理和弹性力学理论, 目前研究给出了拉曼频移 ω 与双轴应变 ε 的定量关系^[30]:

$$\varepsilon = -\frac{\Delta\omega}{2\gamma\omega_0}, \quad (1)$$

其中, ω_0 是电化学循环前开路电压状态下 G 峰初始拉曼频移, $\Delta\omega$ 是应变引起的频移变化, γ 是 G 峰的格林奈森参数, 取 1.8^[40].

图 6(a)–(d) 给出了第 4 圈嵌锂过程中 4 组放电模式下 G 峰谱线和电位曲线的演化, 图中红色表示小电流加载情况, 蓝色表示大电流加载, 左侧是电位曲线. 结果显示, 随着嵌锂程度增加可得到以下结论: 1) G 峰的峰位逐渐向低频移动, 即红移, 表示 rGO 电极承受逐渐增大的拉应变, 这主要源于嵌入锂离子周围的石墨烯片层弯曲引起的面内碳-碳键伸长; 2) G 峰的峰强逐渐减小直至 0.3 V 左右消失, 这是由于随嵌锂程度加深嵌入电子逐渐增多, 抑制了 G 峰的激发^[41,42]; 3) 两阶段恒流模式的电位曲线在电流转折点出现明显波动, 实验组 B 阶段-II 转换为小电流时电位上移、过电位减小, 说明电极极化程度缓解从而极化损耗减小, 而实验组 C 阶段-II 转换为大电流时电位明显下降、过电位增大, 进而导致极化损耗增加.

进一步将采集到的拉曼光谱以 G 峰为中心进行洛伦兹拟合, 提取 4 组放电模式下 G 峰峰位随时间的演化, 并对实测数据进行线性拟合, 如图 6(e) 所示. 结果显示 G 峰红移速率随电流改变而明显变化: 大电流下红移速率快, 代表应变增加快; 小电流下红移速率慢, 代表应变增加慢; 两阶段恒流模式的红移速率则呈现阶段性规律, 实验组 B 加载时应变增加先快后慢, 实验组 C 加载时应变增加先慢后快, 斜率转折点对应电流大小转折点. 峰位拟合结果表明同一电流水平下红移速率基

本固定, 由此可对 G 峰频移进行线性外推, 至各组放电模式下嵌满状态的 80%. 结合 (1) 式可计算得到 4 组放电模式下 rGO 电极 80% SOC 时的应变值, 如表 2 所列. 结果显示, 相对于参考组 A 的电极应变值, 实验组 B 和实验组 C 分别增加了 3.5% 和 46.84%, 虽然参考组 D 的应变值相对减小, 但其应变增加速率约为参考组 A 的 3 倍. 相比之下, 实验组 C 和参考组 D 模式更易造成活性颗粒开裂以及活性层断裂等多种电极材料损伤, 该测量结果一定程度上与 Lu 等^[43] 的理论预测结果符合.

以上实验测量结果表明, 电化学动态反应过程是锂迁移扩散速率和浓度分布非线性改变的过程, 而不同放电模式的加载使电荷转移阻抗、扩散系数、过电位和应变等力-电化学响应进一步呈现出阶段性特点. 表 3 以 \bar{R}_{ct} 增量和应变增加速率为例定量给出了两阶段恒流模式下电极性能参数的分阶段结果. 下面结合力-电化学参数的阶段性响应从嵌锂阶段-I 和阶段-II 分析两阶段恒流模式对储锂时间和容量的作用机制.

嵌锂前期, 电解液中锂离子浓度较高而活性材料内浓度低, 受浓度梯度驱动, 锂本身的液态迁移速率和固态扩散速率较高. 1) 若在该阶段施加加大电流, 电场驱动和浓度梯度驱动使迁徙扩散速度更快,

表 2 4 组放电模式下第 4 圈嵌锂过程 80% SOC 时电极应变值

Table 2. Microstrain of the electrode at 80% SOC during the 4th lithiation process under four discharge modes.

| 实验组别 | 80% SOC 处 频移/cm ⁻¹ | 80% SOC 处 应变/% |
|-----------------|----------------------------------|-------------------|
| 参考组 A (恒定小电流) | 1579.44 | 0.2596 |
| 实验组 B (大电流-小电流) | 1580.22 | 0.2693 |
| 实验组 C (小电流-大电流) | 1573.23 | 0.3812 |
| 参考组 D (恒定大电流) | 1581.86 | 0.2438 |

表 3 两阶段恒流模式下第 4 圈嵌锂过程中电极电荷转移阻抗和应变增加速率的分阶段响应

Table 3. Phased response of charge transfer impedance and strain rate of the 4th cycle during lithiation process under two-stage constant current modes.

| 嵌锂阶段 | 电荷转移阻抗 \bar{R}_{ct} 增量 | | 应变增加速率 | |
|-------|--------------------------|-------|--------|-------|
| | 实验组 B | 实验组 C | 实验组 B | 实验组 C |
| 阶段-I | 0.19 | 0.15 | 15.37 | 4.28 |
| 阶段-II | 0.39 | 0.72 | 3.57 | 27.84 |

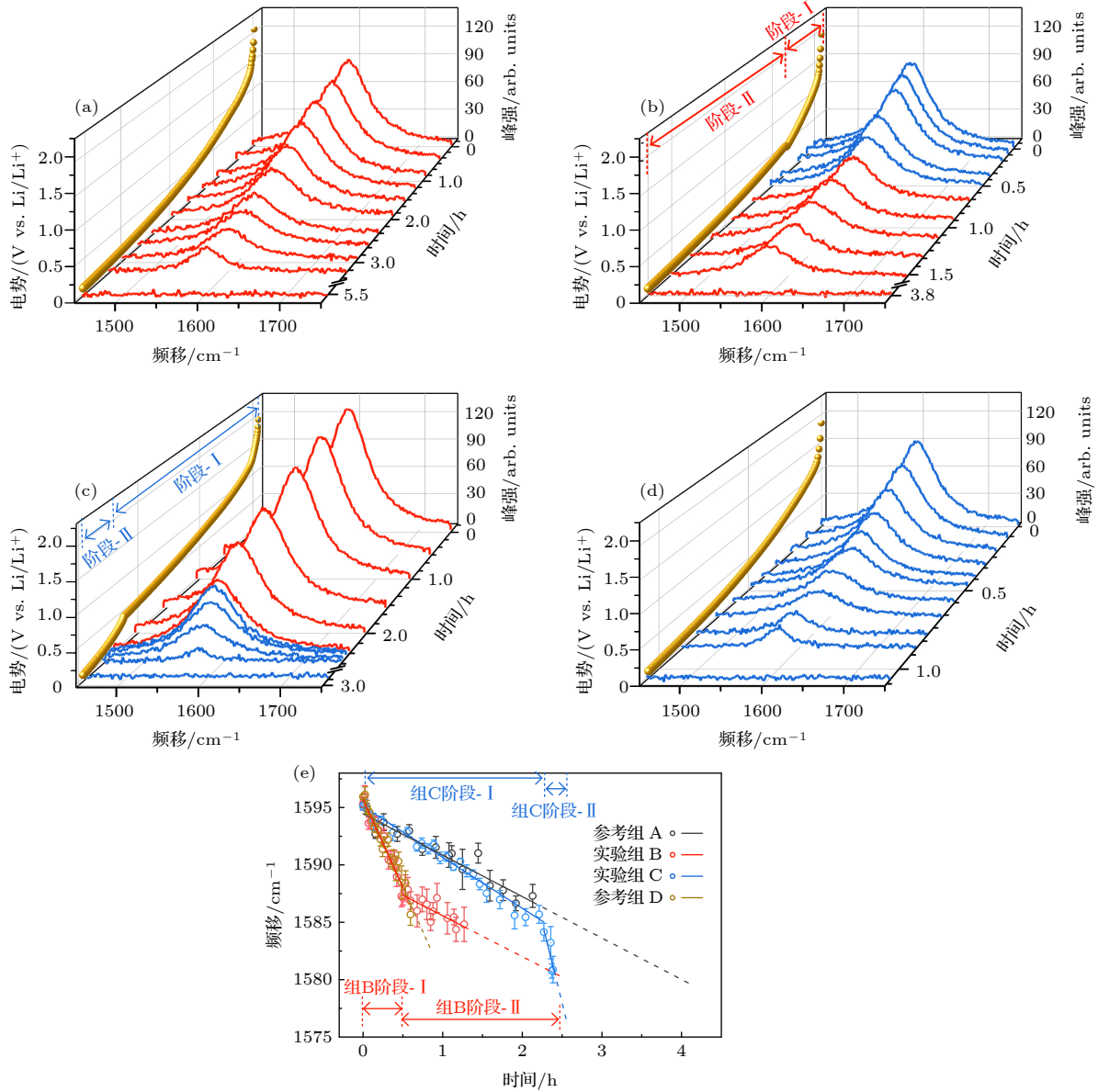


图6 第4圈嵌锂过程rGO电极的原位拉曼光谱-应变测量 (a) 参考组A (恒定小电流)、(b) 实验组B (大电流-小电流)、(c) 实验组C (小电流-大电流) 和 (d) 参考组D (恒定大电流) 的G峰谱线信息和电位曲线随时间的演化; (e) 4种放电模式下G峰频移随时间的演化及线性拟合结果

Fig. 6. *In-situ* Raman spectroscopy-strain measurement of rGO electrode during the 4th lithiation process: The evolution of the G peak spectral line information and potential curves with time of (a) reference group A (constant low current), (b) experimental group B (high current-low current), (c) experimental group C (low current-high current) and (d) reference group D (constant high current); (e) evolution and linearity of G peak frequency shift and fitting result under four discharge modes.

同时大电流产生的热量提升反应活性, 增强扩散与反应, 大幅缩短嵌锂时间; 另一方面大电流驱动更多锂离子快速到达石墨烯边缘, 引起局部碳-碳键拉伸速率快, 应变增加较快, 而此时层间空隙浓度较低, 电极应变尚小, 这与拉曼测量结果相一致. 2) 若该阶段施加小电流, 与大电流正好相反, 扩散速率慢应变增加慢而嵌锂时间长.

嵌锂后期, 锂在层间累积, 再嵌锂需要克服层间已有原子的排斥作用, 嵌入阻力的增大使得扩散

速率减缓, 与图5(d)结果相符合. 1) 若嵌锂后期转换为小电流, 电场驱动减弱, 相比较大电流在石墨烯边缘等局部区域锂离子聚集程度减缓, 变形得到缓解, 局部应变增幅较小, 从而抵抗变形的机械能耗散降低, 能耗比率没有明显增加, 与实验测量结果相符; 由于迁移与反应过程未被明显削弱, 电荷转移阻抗增幅较小, 过电位减小, 层内锂浓度分布更均匀、反应更充分, 从而增加了嵌锂总量, 如图7(a)所示, 但该阶段也延长了储锂时间. 2) 若

前期为小电流而后期转换为大电流,如图 7(b)所示,与电流大小成比例的锂聚集速率和固态扩散速率严重失衡,一方面电荷转移过程受阻明显,边缘和内部产生较大浓差极化,过电位增大,达到截止电位的时间缩短,造成极化损耗增加反应不充分、容量降低.另一方面锂离子在石墨烯边缘等区域聚集速率加快,引起局部应变急剧增加,若超过材料强度极限,电极材料结构破坏,可能导致活性物质分离和导电通路阻塞,降低有效的电子/离子传导性^[44],机械能损失相应升高,阻抗大幅增加,容量大幅降低,从而严重削弱储锂性能.

因而,“大电流-小电流”模式下,阶段-I 的短时间优势会在阶段-II 弱化,应变增加快等劣势在后期被缓解,总的来说牺牲了部分容量、缩短了时间,但未明显抑制电极的力-电化学行为;“小电流-大

电流”模式下,阶段-I 的应变增加慢等优势在后期削弱,长时间等劣势在阶段-II 中和,同样牺牲了部分容量、缩短了时间,但折损了电极力-电化学性能.

5 充放电模式优化分析

一般来说,电化学领域要求电池既要充得快也要容量高寿命长,这也是快充技术面临的巨大瓶颈.表 4 列出了相对于参考组 A 电极, B, C, D 这 3 组放电模式下电极综合储锂性能参数增量百分比(其中过电位以增量形式给出),该实验结果与以上分析显示,实验组 B (大电流-小电流)在最小牺牲容量 5.2% 的情况下能缩短时间 34.9%,并且没有明显削弱电极应变、动态性能和循环性能,由此可判定实验组 B 的大电流-小电流两阶段恒流模式

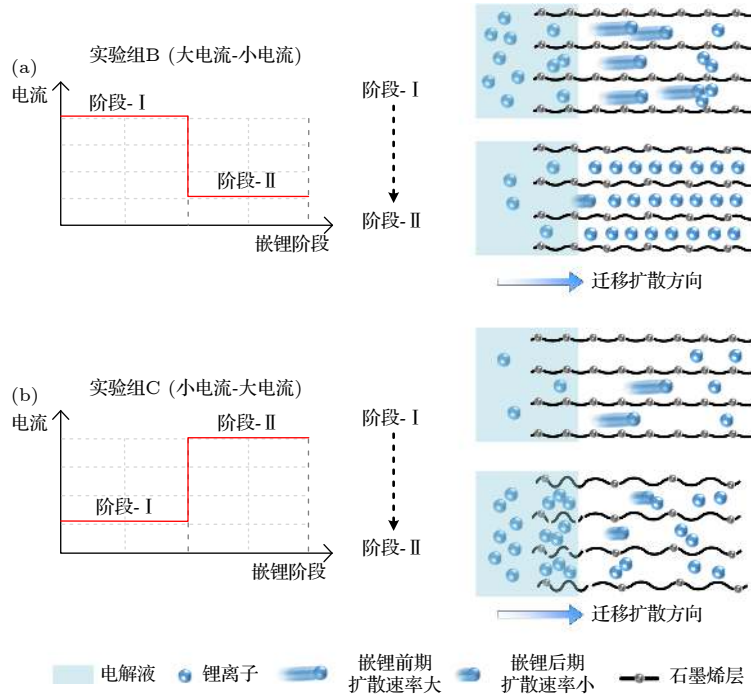


图 7 两阶段恒流模式下锂化过程示意图 (a) 实验组 B (大电流-小电流); (b) 实验组 C (小电流-大电流)

Fig. 7. Schematic diagram of the lithiation process under two-stage constant current modes: (a) Experimental group B (high current-low current); (b) experimental group C (low current-high current).

表 4 B, C, D 放电模式下 rGO 电极综合储锂性能参数相较于参考组 A 的增量百分比

Table 4. Percentage increase of comprehensive lithium storage performance parameters of the rGO electrode compared to the reference group A in the B, C, D discharge modes.

| 实验组别 | 循环第4圈 | | | | | 循环第50圈 | | | | |
|------|--------|--------|-----------------------|-------|--------------|--------|--------|-------|-------|--|
| | 时间 | 比容量 | 电荷转移阻抗 \bar{R}_{ct} | 扩散系数 | 80% SOC过电位/V | 应变 | 容量保持率 | 库仑效率 | 能量比率 | |
| 实验组B | -34.9% | -5.2% | 3.8% | 45.3% | 0.005 | 3.5% | -1.8% | 1.3% | 10.2% | |
| 实验组C | -48.3% | -21.7% | 22.8% | 47.8% | 0.029 | 46.8% | -14.2% | -2.4% | 35.5% | |
| 参考组D | -80.9% | -25.5% | 26.6% | 96.8% | 0.031 | -6.1% | -21.2% | -1.7% | 46.8% | |

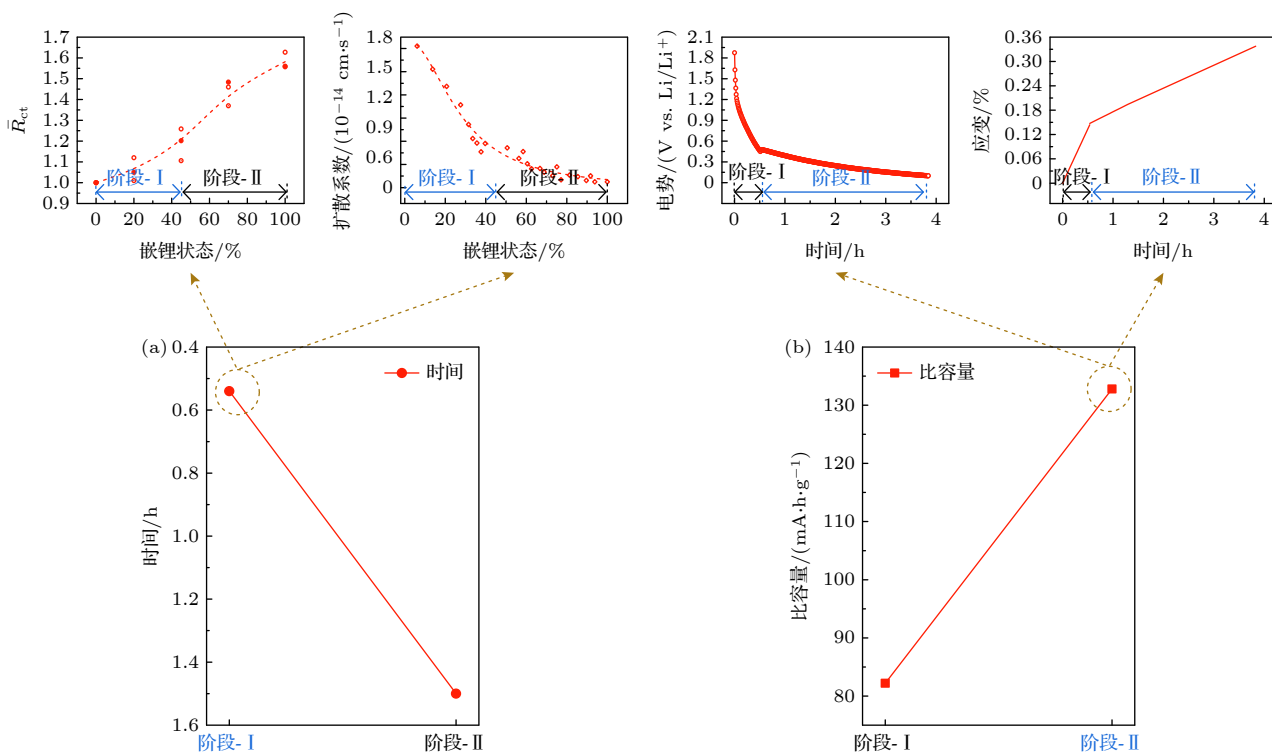


图 8 “大电流-小电流”两阶段恒流模式的优化机理 (a) 阶段-I 主要优化时间; (b) 阶段-II 主要优化容量

Fig. 8. Optimization mechanism of “High current-Low current” two-stage constant current mode: (a) Stage-I mainly optimizes time; (b) stage-II mainly optimizes capacity.

相对能够平衡储锂时间和容量之间的矛盾, 是可行的充放电优化途径.

进一步综合实验测量结果, 简要分析其中可能的优化机制. 嵌锂过程中, 扩散系数和过电位非线性减小, 阻抗和应变则逐渐增加, 这与目前研究保持一致^[11,21,23]. 在大电流-小电流的两阶段恒流模式 (实验组 B) 下, 阶段-I 的大电流增大电场驱动, 电场驱动和浓度梯度驱动的双重作用加快锂离子在电解液中传输和固态扩散, 促进迁移与反应, 电荷转移阻抗小, 加之此时应变小, 对扩散与反应的抑制作用还不明显, 锂离子得以快速嵌入缩短嵌锂时间, 如图 8(a) 所示, 同时材料也未达到损伤程度, 不影响其储锂能力. 阶段-II 的小电流降低电场驱动, 减少了输运到活性材料的锂离子, 这会减慢前期受固态扩散限制在石墨烯表面和边缘区域的锂堆积速率, 从而减小局部变形和应变增幅, 降低抵抗变形的机械能耗散和电极材料损伤; 同时锂堆积速率的缓解使得扩散与反应未被明显抑制, 从而过电位减小, 反应持续时间增长, 反应更均匀更充分, 比容量增加, 如图 8(b) 所示, 因此“大电流-小电流”的组合方式有利于发挥各阶段电流的最大优

势, 实现了在不明显增加电极电化学性能劣化风险的情况下加速储锂过程.

6 结 论

探究充放电模式对储锂性能的影响机制是开发锂离子电池快速充电方案的基础. 本文从实际应用出发开展充放电模式下电极综合电化学实验研究, 设计了 4 种充放电模式, 并以 rGO 电极材料为例综合电化学测试, 分析不同充放电模式对电极材料储锂性能的影响机制, 探究兼顾储锂时间和容量的优化途径.

电化学综合实验测试定量给出不同充放电模式加载下储锂性能参数, 实验结果揭示了不同充放电模式的储锂时间和容量的矛盾和依赖关系: 时间缩短越多容量损失越多, 并且量化给出与常用的恒流充放电模式相比, “大电流-小电流”模式缩短储锂时间 34.9%、牺牲容量 5.2%, 且不明显增加电极电荷转移阻抗和微结构应变.

从电极动态过程和应变的角度协同分析两阶段恒流模式对储锂时间和容量的影响机理, 其关键

在于电化学进程中锂传输迁移能力和浓度分布随时间演化, 充放电模式进一步改变了迁移扩散的非线性趋势, 从而导致不同嵌锂阶段储锂性能机理不同从而呈现出分阶段的储锂行为。

本文实验研究工作表明, “由大至小”的分阶段恒流是较为优化的充放电模式, 主要利用了扩散进程的非线性和阶段性特点, 在初始的阶段-I, 较大电场驱动和浓差驱动的双重作用增强迁移扩散速率缩短储锂时间; 在中后阶段-II, 由小电流适当减缓内部扩散, 缓解局部浓度堆积增加嵌锂量, 从而充分发挥各阶段电流的最大优势. 本文两阶段恒流模式可扩展到多阶段下降的方法, 为发展快速充电技术提供实验依据和可行的优化方案。

参考文献

- [1] Cai W, Yao Y X, Zhu G L, Yan C, Jiang L L, He C, Huang J Q, Zhang Q 2020 *Chem. Soc. Rev.* **49** 3806
- [2] Xie W, Liu X, He R, Li Y, Yang S 2020 *J. Energy Storage* **32** 101837
- [3] Tomaszewska A, Chu Z Y, Feng X N, O'Kane S, Liu X H, Chen J Y, Ji C Z, Endler E, Li R H, Liu L S, Li Y L, Zheng S Q, Vetterlein S, Gao M, Du J Y, Parkes M, Ouyang M G, Marinescu M, Offer G, Wu B 2019 *eTransportation* **1** 100011
- [4] Zhang X Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 248201 (in Chinese) [张兴玉 2020 物理学报 **69** 248201]
- [5] Keil P, Jossen A 2016 *J. Energy Storage* **6** 125
- [6] Pharr M, Suo Z G, Vlassak J J 2014 *J. Power Sources* **270** 569
- [7] Jung H, Gerasopoulos K, Talin A A, Ghodssi R 2017 *J. Power Sources* **340** 89
- [8] Zheng Y, He Y B, Qian K, Li B H 2015 *Electrochim. Acta* **176** 270
- [9] Abe Y, Hori N, Kumagai S 2019 *Energies* **12** 4507
- [10] Shi B Q, Han B, Xie H M, Kang Y, Zhang Q 2021 *Electrochim. Acta* **378** 138151
- [11] Xie H M, Song H B, Guo J G, Kang Y, Yang W, Zhang Q 2019 *Carbon* **144** 342
- [12] Khan A B, Choi W 2018 *IEEE Trans. Energy Convers.* **33** 1132
- [13] Ji D Y, Chen L D, Ma T Y, Jing, Wang S Q 2019 *J. Power Sources* **437** 226911
- [14] Anseán D, Gonzalez M, Viera J C, Garcia V M, Blanco C, Villedor M 2013 *J. Power Sources* **239** 9
- [15] Xu M, Wang R, Reichman B, Wang X 2018 *J. Energy Storage* **20** 298
- [16] Suresh R, Rengaswamy R 2018 *Comput. Chem. Eng.* **119** 326
- [17] Wu X G, Shi W W, Du J Y 2017 *Energies* **10** 1271
- [18] Hu X, Li S, Peng H, Sun F 2013 *J. Power Sources* **239** 449
- [19] Waldmann T, Kasper M, Wohlfahrt-Mehrens M 2015 *Electrochim. Acta* **178** 525
- [20] Liu Y H, Hsieh C H, Luo Y F 2011 *IEEE Trans. Energy Convers.* **26** 654
- [21] Wen K, Xia M, Deng P, Lv W, He W 2019 *Chem. Eng. Sci.* **200** 80
- [22] Sethuraman V A, Srinivasan V, Newman J 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** A394
- [23] Ko Y, Cho Y G, Song H K 2014 *RSC Adv.* **4** 16545
- [24] Finegan D P, Quinn A, Wrapp D S, Colclasure A M, Lu X, Tan C, Heenan T M, Jervis R, Brett D J, Das S 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 2570
- [25] An F Q, Zhang R, Wei Z G, Li P 2019 *RSC Adv.* **9** 21489
- [26] Zhang S S 2006 *J. Power Sources* **161** 1385
- [27] Pham-Cong D, Ahn K, Hong S W, Jeong S Y, Choi J H, Doh C H, Jin J S, Jeong E D, Cho C R 2014 *Curr. Appl. Phys.* **14** 215
- [28] Song H B, Na R, Hong C Y, Zhang G, Li X F, Kang Y L, Zhang Q, Xie H M 2022 *Carbon* **188** 146
- [29] Cançado L G, Jorio A, Ferreira E H M, Stavale F, Achete C A, Capaz R B 2011 *Nano Lett.* **11** 3190
- [30] Song H B, Xie H M, Xu C C, Kang Y L, Zhang Q 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 18861
- [31] Wang G X, Shen X P, Yao J, Park J 2009 *Carbon* **47** 2049
- [32] Wen L, Liu C M, Song R S, Luo H Z, Shi Y, Li F, Cheng H M 2014 *Acta Chim. Sin.* **72** 333 (in Chinese) [闻雷, 刘成名, 宋仁升, 罗洪泽, 石颖, 李峰, 成会明 2014 化学学报 **72** 333]
- [33] Liu Z H, Kang Y L, Song H B, Zhang Q, Xie H 2020 *Chin. Phys. B* **30** 016201
- [34] Liang H Z, Zhang X Y, Yang L, Wu Y K, Chen H S, Song W L, Fang D N 2019 *Sci. China: Technol. Sci.* **62** 1277
- [35] Zhuang Q C, Yang Z, Zhang L, Cui Y H 2020 *Prog. Chem.* **32** 761 (in Chinese) [庄全超, 杨梓, 张蕾, 崔艳华 2020 化学进展 **32** 761]
- [36] Barsoukov E, Kim J H, Kim J H, Yoon C O, Lee H 1999 *Solid State Ionics* **116** 249
- [37] Zhu Y J, Gao T, Fan X L, Han F, Wang C 2017 *Acc. Chem. Res.* **50** 1022
- [38] Kang Y L, Qiu Y, Lei Z K, Hu M 2005 *Opt. Laser Eng.* **43** 847
- [39] Lu J Y, Ke C Z, Gong Z L, Li D P, Ci L J, Zhang L, Zhang Q B 2020 *Acta Phys. Sin.* **70** 198102 (in Chinese) [陆敬予, 柯承志, 龚正良, 李德平, 慈立杰, 张力, 张桥保 2020 物理学报 **70** 198102]
- [40] Zabel J, Nair R R, Ott A, Georgiou T, Geim A K, Novoselov K S, Casiraghi C 2012 *Nano Lett.* **12** 617
- [41] Zeng Z, Liu N, Zeng Q, Lee S W, Mao W L, Cui Y 2016 *Nano Energy* **22** 105
- [42] Stampfer C, Molitor F, Graf D, Ensslin K, Jungen A, Hierold C, Wirtz L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 241907
- [43] Lu B, Song Y C, Zhang J Q 2016 *J. Power Sources* **320** 104
- [44] Lu B, Ning C, Shi D, Zhao Y, Zhang J 2020 *Chin. Phys. B* **29** 026201

Experimental analysis of influence of different charge-discharge modes on lithium storage performance of reduced graphene oxide electrodes*

Zhang Gai¹⁾²⁾ Xie Hai-Mei^{1)2)†} Song Hai-Bin¹⁾²⁾ Li Xiao-Fei¹⁾²⁾
Zhang Qian¹⁾²⁾ Kang Yi-Lan¹⁾²⁾

1) (*Tianjin Key Laboratory of Modern Engineering Mechanics, Tianjin University, Tianjin 300350, China*)

2) (*Department of Mechanics, School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China*)

(Received 29 July 2021; revised manuscript received 13 September 2021)

Abstract

In this paper we conduct comprehensive experimental research and analyze the effect of charge-discharge modes on the performance of lithium storage. Four charge-discharge modes are designed, and the lithium storage performance experiments of the reduced graphene oxide electrode under different charge-discharge modes are carried out to analyze the effect mechanism of charge-discharge mode on lithium storage time and capacity from two aspects of electrode dynamic reaction performance and strain. The experimental results show that the shorter the lithium storage time of the electrode, the more the capacity loss under different charge-discharge modes. Comprehensive data analysis indicates that the charge transfer resistance, diffusion coefficient, overpotential and strain in the electrochemical process show non-linear and staged characteristics, resulting in the different lithium storage performances' mechanism of different stages under different charge-discharge modes. Finally, "High current-low current" mode is proposed as a feasible optimization plan for charging and discharging. In the initial stage-I, the dual role of large electric field drive and concentration gradient drive enhances the migration and diffusion rate and shortens the lithium storage time; in the stage-II, the small current relieves local concentration accumulation and increases the amount of lithium inserted, thereby giving full play to the greatest advantage of current in each stage and balance the discrepancy between time and capacity. And this discussion provides certain guidance for designing and optimizing the fast charging technology.

Keywords: charge-discharge mode, lithium storage performance, dynamic process, mechanism analysis

PACS: 65.40.gk, 82.47.Aa, 62.20.-x, 46.80.+j

DOI: [10.7498/aps.71.20211405](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211405)

* Project supported by the the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12072228, 12021002) and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2021M692388).

† Corresponding author. E-mail: xiehaimei@tju.edu.cn