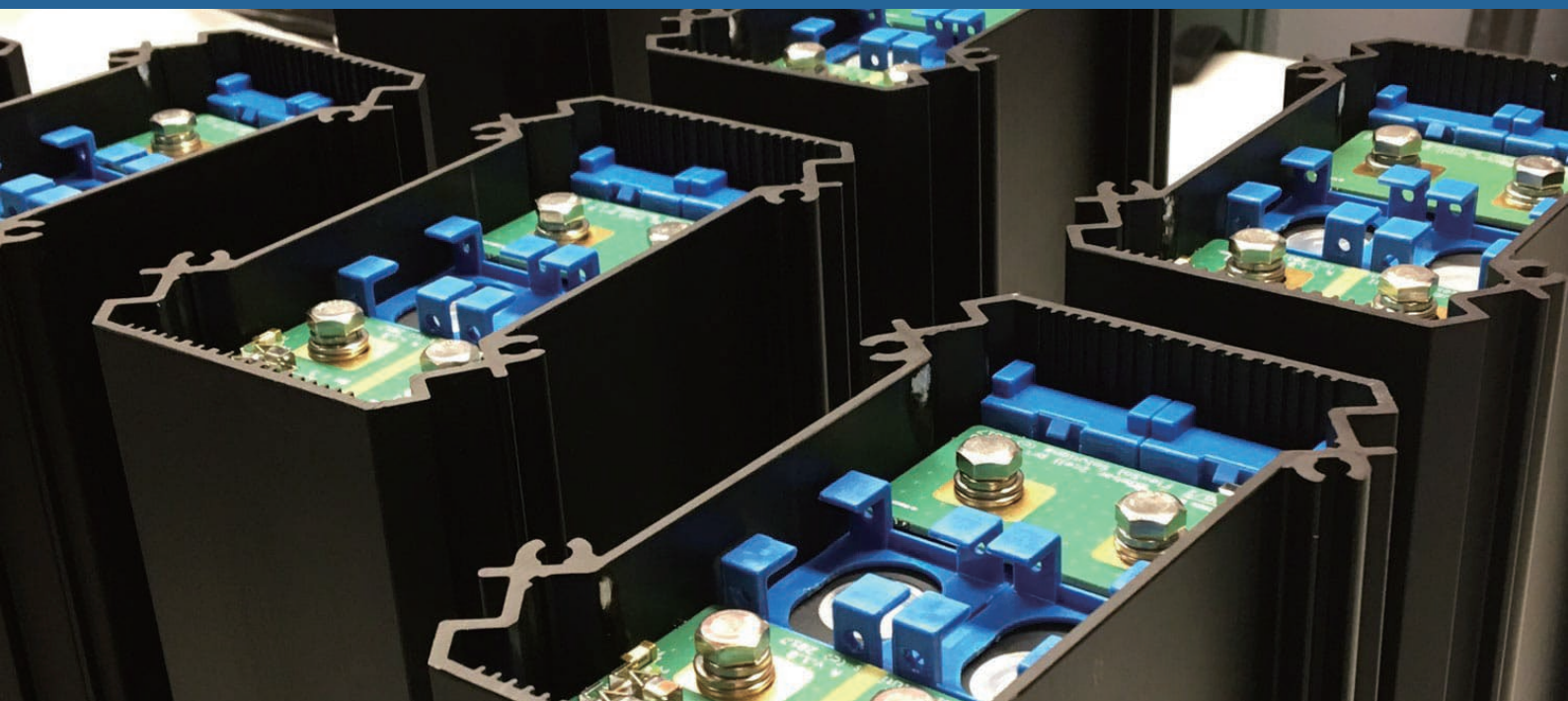


精微高博  
JWGB SCI. & TECH.

# 石墨等锂离子电池负极材料 比表面积测试影响因素研究



# 引言

如图1所示，锂离子电池由正极、负极、隔膜和电解液组成，正负极浸润在电解液中，在充电过程中，石墨类负极接受锂离子的嵌入，放电过程中，实现锂离子的脱出。负极材料对电池的容量和循环性能有着决定性作用，根据嵌锂机理，通常将锂离子电池负极材料分为嵌入型、合金型和转化反应型[1]。嵌入型负极材料的代表是碳质材料，包括石墨、软碳和硬碳等，此外还有Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>。其中石墨类碳材料是目前综合性能最好的负极材料。

在液态锂离子电池的首次充放电过程中，电极材料与电解液在固液交界面上发生反应，形成一层覆盖于电极材料表面的钝化层。这种钝化层是一种界面层，具有固体电解质的特征，是电子绝缘体却是Li<sup>+</sup>的优良导体，Li<sup>+</sup>可以经过该钝化层自由地嵌入和脱出，因此被称为“固体电解质界面膜”简称SEI膜。其组成主要有各种无机成分Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiF、LiOH等和各种有机成分ROCO<sub>2</sub>Li、ROLi等。

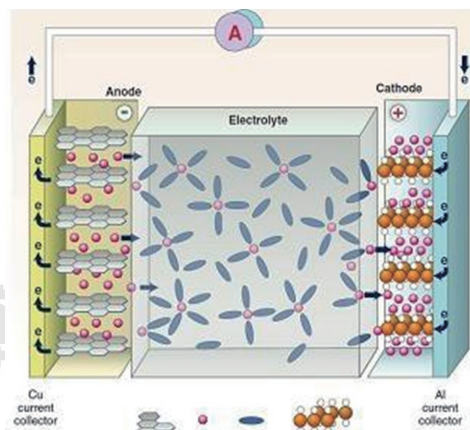


图1 锂离子电池示意图

SEI膜的形成消耗了部分锂离子，使得首次充放电不可逆容量增加，降低了电极材料的充放电效率。负极材料比表面积大小会影响SEI膜的生成，影响锂离子电池的性能。本文以石墨为例，探究影响锂离子电池负极材料比表面积的影响因素。

“GB/T 24533-2019锂离子电池石墨类负极材料[2]”、“GB/T 38824-2020 软炭[3]”、“GB/T30836-2014锂离子电池用钛酸锂及其炭复合负极材料[4]”，“硅碳”和“球形石墨”（以优质高碳鳞片石墨为原料，采用先进加工工艺对石墨进行表面改性处理，生产出不同粒度、形似椭球型的石墨制品。）国家标准征求意见稿等，都规定了作为锂离子负极材料的比表面积范围，详见本文电子版。

## 实验

### 2.1 预处理条件对测试结果的影响

从国内几大知名厂家分别选取比表面“<3m<sup>2</sup>/g”、“3-5m<sup>2</sup>/g”、“5-10m<sup>2</sup>/g”和“>10m<sup>2</sup>/g”的石墨样品，验证预处理条件对BET的影响。结果详见图2。

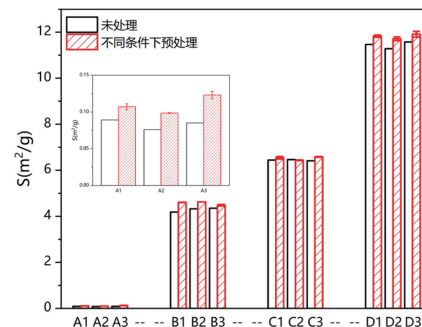


图2中, A: <3m<sup>2</sup>/g、B: 3-5m<sup>2</sup>/g、C: 5-10m<sup>2</sup>/g和D: >10m<sup>2</sup>/g; 1、2、3分别代表加热抽真空预处理100°C2h、200°C2h和300°C2h。同一样品等量称取三份同时进行实验。第一次试验先不处理, 目的是观察样品的均匀性, 之后分别在不同的预处理条件下进行BET测试。

图2可见, 不进行预处理的情况下, 不同比表面积范围的石墨样品BET测试结果均偏小。考虑到样品不均匀性的前提下, 样品在100°C、200°C和300°C不同温度处理下的测试结果相近。因此, 客户现场可以从产品线上取样直接测试, 若放置一段时间后, 建议使用200°C2h加热抽真空的方式进行预处理。

## 2.2 气体对测试结果的影响

### (1) 气体纯度

“GB/T 19587气体吸附BET法测定固态物质比表面积[5]”标准中规定, 吸附气体以及任何用来校定体积或载气用的氮气纯度至少为99.99% (体积分数)。必要时应干燥和净化气体。

### (2) 吸附质

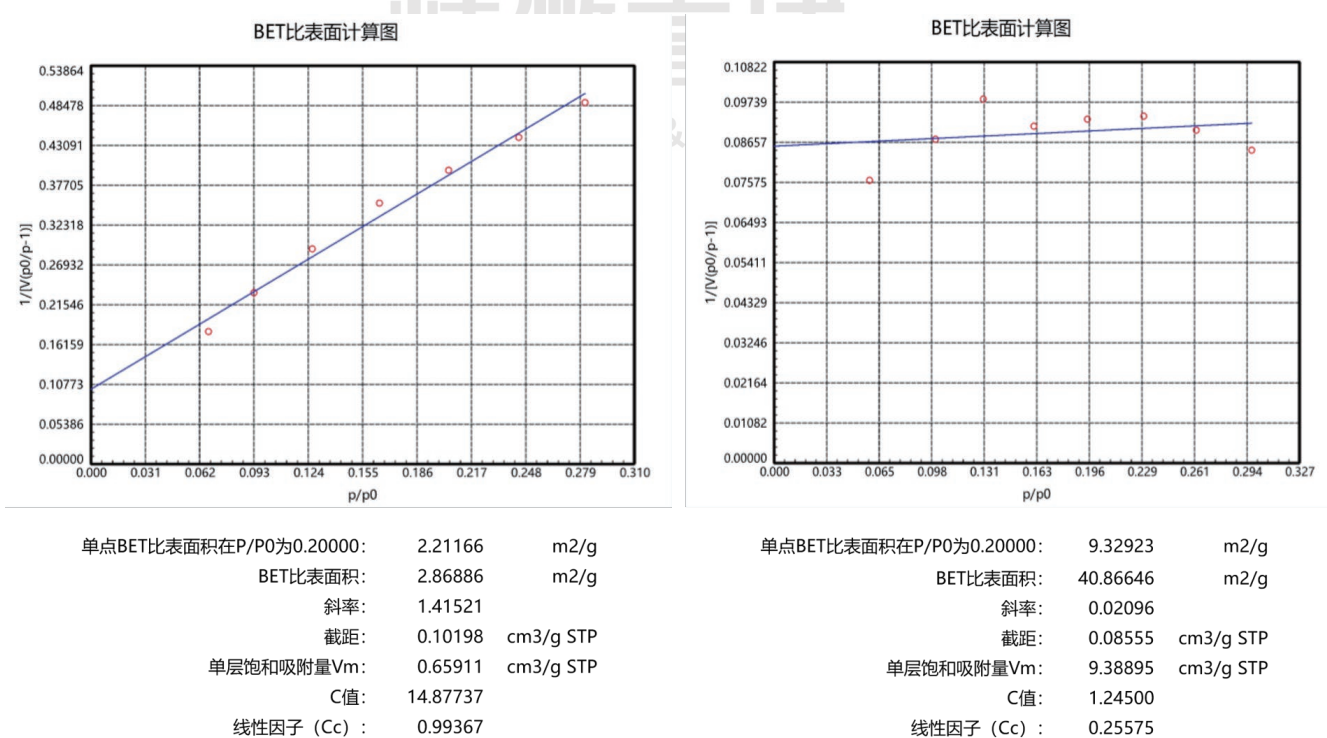
通常沸点为约77.3K的氮气是最合适的吸附气体。有时沸点为87.27K的氩气也是一种很好的用于比表面积测量的吸附气体 (尤其是对石墨化的碳和羟基氧化物表面) [5]。当含四极子的氮分子吸附在含四极矩的石墨表面时, 氮分子的取向具有各向异性[6]。这时吸附分子的截面积为0.13nm<sup>2</sup>。当氮分子在不含四极矩的表面上吸附时, 由于这时的van der Waals力没有方向性, 氮分子近似为球形, 截面积为0.162nm<sup>2</sup>。因此, 在测量石墨比表面积时, 为了提高测量结果的可靠性, 必须把氮分子和氩分子测得的比表面积进行比较和分析。

## 2.3 样品量对测试结果的影响

多点BET比表面积判断原则:

- (1) C值 > 0;
- (2) 线性相关系数C<sub>c</sub> ≥ 0.9999。

待测面积为样品量和比表面积的乘积。当样品量不足时, BET测试结果如图3, 图4所示。图3线性因子C<sub>c</sub> ≥ 0.9, BET结果具有一定参考性, 但不精确; 图4线性因子C<sub>c</sub> < 0.9, 线性极差, 样品量严重不足, 测试结果不具有参考性。



综上, 考虑到所有影响因素对测试结果的影响, 对不同类型的石墨样品在200°C抽真空2h的预处理条件下测试BET, 结果见表1。

类型	BET 比表面积 m <sup>2</sup> /g		重复性%
人造石墨	0.962	0.968	0.622
未知石墨	1.226	1.233	0.569
球形石墨	4.455	4.475	0.448

表1 部分精微高博测试石墨样品BET比表面积结果

表1可见, 对于比表面<1m<sup>2</sup>/g、1-3m<sup>2</sup>/g和>3m<sup>2</sup>/g的石墨样品, 其比表面积的重复性均 < 1%, 满足重复性要求。

## 小结

锂离子负极材料比表面积大小会影响SEI膜的生成, 影响锂离子电池的性能。以石墨为例, 影响锂离子电池负极材料比表面积的因素包括:

- (1) 预处理条件。客户现场可以从产品线上取样直接测试, 若放置一段时间后, 建议使用200°C2h加热抽真空的方式进行预处理;
- (2) 使用气体。吸附质及校正体积或载气的气体纯度至少 > 99.99%, 吸附质Ar更适合石墨化碳的比表面积测试;
- (3) 样品量。当样品量不足时, BET结果线性差, 比表面积结果不具有可参考性。

精微高博  
JWGB SCI.&TECH.

## 参考文献

- [1]杨文涛. 微纳多孔硅/碳复合材料的制备及作为锂离子电池负极材料性能研究[D].浙江大学,2020.
- [2]GB/T 24533-2019.锂离子电池石墨类负极材料[S].
- [3]GB/T 38824-2020.软炭[S].
- [4]GB/T30836-2014.锂离子电池用钛酸锂及其炭复合负极材料[S].
- [5]GB/T19587-2017. 气体吸附BET法测定固态物质比表面积[S].
- [6]近藤精一,石川达雄,安部郁夫.吸附科学[M].原著第二版.化学工业出版社,2005:20.



北京精微高博科学技术有限公司

北京经济技术开发区科创十三街12号德为科技园5号楼

24小时服务热线  
400-600-5039

请访问官网  
www.JWGB.net

## 附录

表2 典型石墨类锂离子电池负极材料技术指标

	类别代号-等级代号-D50-首次放电比容量	比表面积 m <sup>2</sup> /g
天然石墨 (NG)	NG-I-19-360	≤1.5
	NG-II-13-365	≤2.5
	NG-III-23-345	5.0±0.5
人造石墨 (AG)	AG-CMB-I-24-355	0.8±0.3
	AG-NAG-II-20-340	4.0±0.5
	AG-PAG-III-18-300	4.0±0.5
复合石墨 (CG)	CG-I-17-355	≤2.0
	CG-II-18-345	3.0±0.5
	CG-III-20-330	3.5±0.5

注：中间相炭微球人造石墨，CMB；针状焦人造石墨，NAG；石油焦人造石墨，CPAG。

表3 软炭技术指标

类型	比表面积 m <sup>2</sup> /g	首次放电比容量 mAh/g
SCP (L)	0.5-5.0	2420.0-300.0
SCP (H)	0.5-5.0	≥300.0

表4 钛酸锂及其炭复合负极材料技术指标

	LTO			LTO@C		
	LTO-I	LTO-II	LTO-III	LTO@C-I	LTO@C-II	LTO@C-III
BET 比表面积 m <sup>2</sup> /g	≤10			≤18		

注：不含碳的钛酸锂负极材料用LTO表示，炭复合钛酸锂负极材料用LTO@C表示，其中LTO表示钛酸锂、@表示两种材料的复核，C表示碳。

表5 锂离子电池硅碳技术指标

类型	首次放电比容量 mAh/g	比表面积 m <sup>2</sup> /g
S1500	1500mAh/g<容量<2000 mAh/g	≤8.0
S1200	1200mAh/g<容量<1500 mAh/g	≤6.0
S600	600mAh/g<容量<1200 mAh/g	≤4.0
S400	400mAh/g<容量<600 mAh/g	≤3.0

# 精微高博

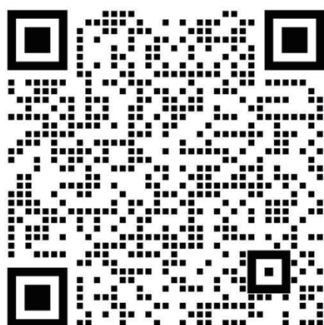
< 扫码添加微信 & TECH.

可获得本文电子版，便于保存传阅

可获得参考文献电子版

(包括4篇行业标准、1篇参考论文和《吸附科学》电子书)

可获得1次免费测样和1对1报告分析，专业解读您的困惑



北京精微高博科学技术有限公司

北京经济技术开发区科创十三街12号德为科技园5号楼

24小时服务热线  
400-600-5039

请访问官网  
www.JWGB.net



精微高博  
JWGB SCI.&TECH.

# 动态氮吸附 比表面测定仪

JW-D系列

氮分压 $p/p_0$ 范围  
**0.05-0.35**

比表面测试范围  
**> 0.01 m<sup>2</sup>/g**



北京精微高博科学技术有限公司

# JW-D系列

## 动态氮吸附比表面 测定仪



中国氮吸附仪的开拓者!

产品概览	01
产品特点	02
控制软件	03
性能参数	04
合作伙伴	05

氮分压 $p/p_0$ 范围  
**0.05-0.35**

比表面  
测试范围  
**> 0.01m<sup>2</sup>/g**

测试重复精度  
**±1%**

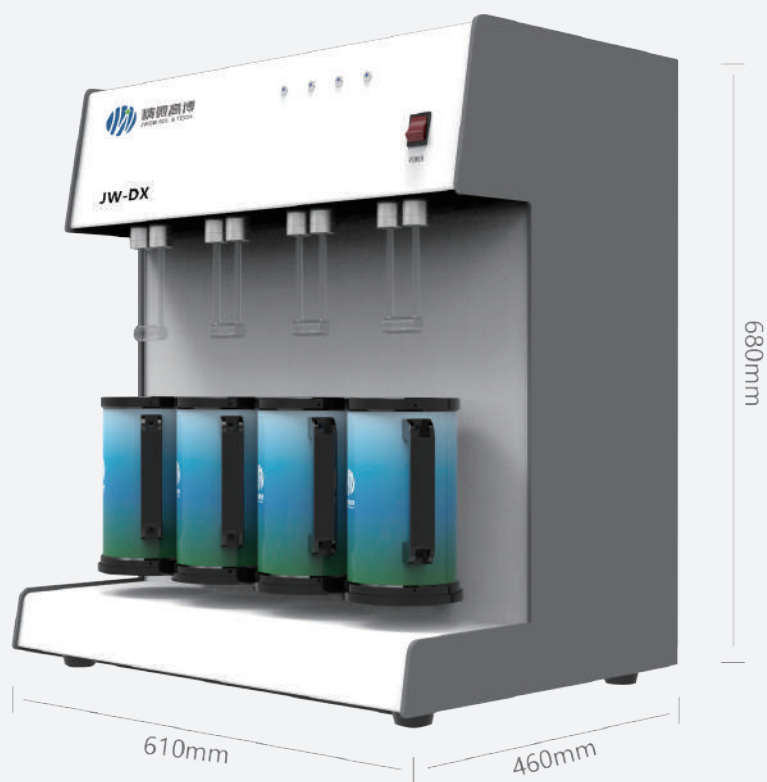
测试效率  
**5 min**



# 产品概览 /Outline

比表面积是表征微纳米粉体材料表面物性重要指标之一，最常用的测定方法是氮吸附法。动态氮吸附法测定比表面积广泛应用于工业中生产线上产品的快速检测。精微高博公司发明专利仪器JW-DX型动态吸附比表面测定仪，测试准确、高效，非常适合三元材料、石墨等电池正负极材料、医药辅料等小比表面样品的测试。

## 结构示意图



JW-D系列 尺寸规格图

## 测试原理

在-196度低温液氮环境下，通入一定流量比例的氮氮混合气体，采用高精度热导池根据样品吸附氮分子前后的气体浓度变化，得到吸附峰或脱附峰，峰面积正比于氮气吸附量，应用直接对比法或BET理论计算出样品的比表面积大小。



JW-D系列 结构分布图

# 产品特点 /Features

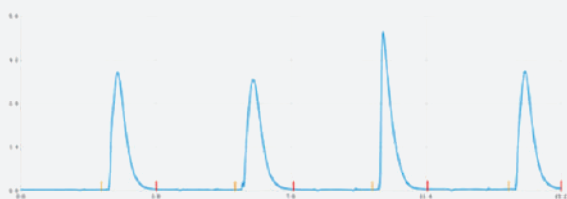
## 技术优越

### 发明专利

DX型仪器，不采用常规的脱附过程而采用吸附过程进行峰面积计算，完全避免了常温下样品可能脱附不完全带来的测试误差，非常适合三元材料、石墨等电池正负极材料小比表面的测定；（专利号20140320453.2）

### 吸附峰

峰形尖锐，每个样品吸附引起的氮浓度改变完全不被冲淡，样品测试灵敏度大幅提高，在保证吸附充分的条件下，大大提高了测试效率，一次完成4个样品的对比法测试只需约15min；



### 分析站

4个，每个样品独立进行吸附过程，实现了多样品的无干扰、无差异测试，完全保证每个分析站测试结果的平行性，重复性误差 $\leq \pm 1.0\%$ ；

### 真空加热脱气

选配。外置式4站真空脱气机，可同时进行4个样品的脱气预处理，配合比表面仪主机同时使用，可大大提高测试效率。最高脱气温度400°C；

（专利号第2516757号）



## 氮分压自动调节

BET测试采用70ml/min及30ml/min高精度质量流量控制器全自动进行氮气分压调节，控制精度高、误差小，确保经过样品表面气体流量的稳定性与精确性；

(专利号第2517307号)

## 标定气体

BET测试标定气体采用氮气，标定系统全电磁阀自动控制，打破传统六通阀控制的局限，具有先进性；

(专利号第2508179号)

## 防样品飞溅技术

自主研发，设计内置式防飞溅单元，可有效防止粉体样品随流动气体流入仪器内部管路，可有效避免仪器受到污染；

## 杜瓦瓶

1L容量真空玻璃内胆杜瓦瓶，保温效果远远优越于金属内胆液氮杯；（专利号第2509179号）

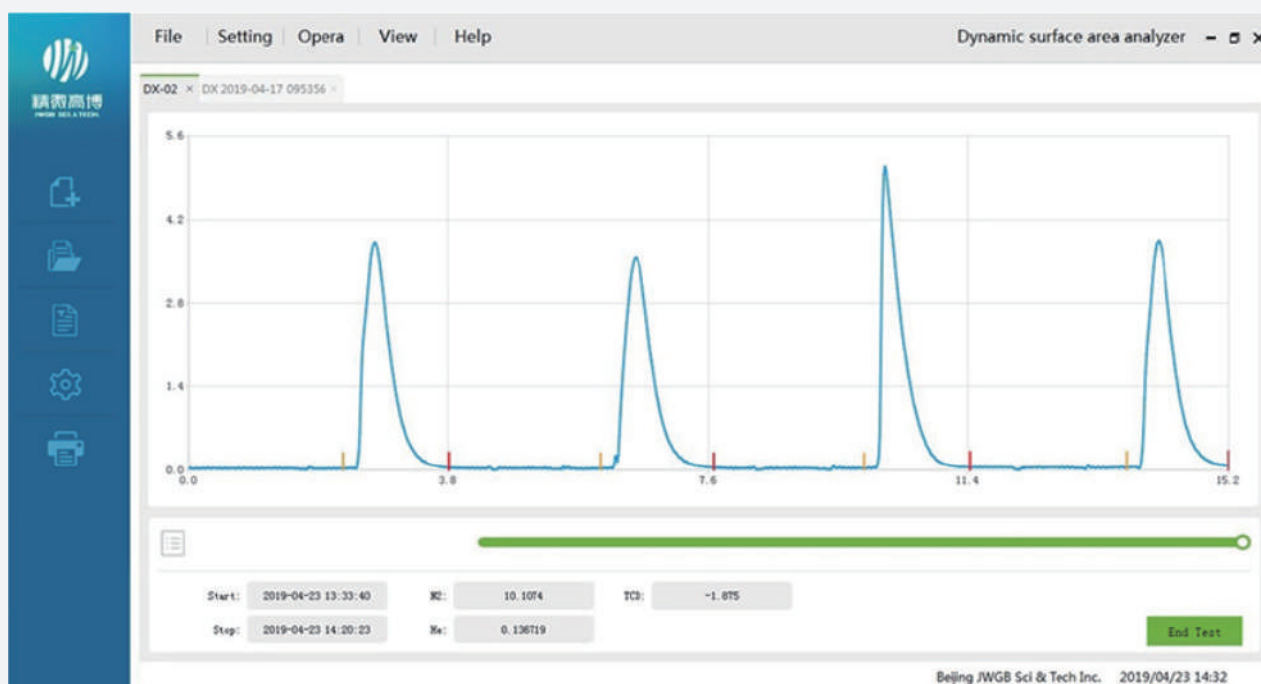


# 产品特点 /Features

## 操作便利，人性化设计

比表面仪器全自动控制及操作；

测试界面上动态显示每个样品的吸附或脱附过程，吸附峰或脱附峰实时显示，每个样品的峰面积及吸附量实时计算；对比法测试时，每个样品的比表面结果实时显示；



测试数据自动保存为源文件，支持不联机离线分析，可拷贝；

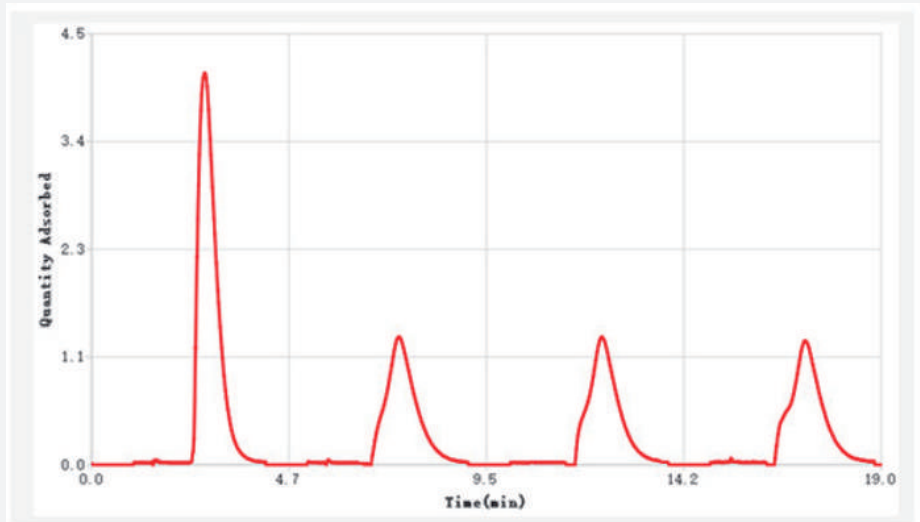
动态真空加热脱气机配置微型真空泵及加热炉，炉体温度 $\leq 400^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ，样品加热脱气后转移到比表面仪主机上即可进行测试。

DX型仪器标准配置对比法比表面测试功能，可升级为多点BET比表面测试型仪器；

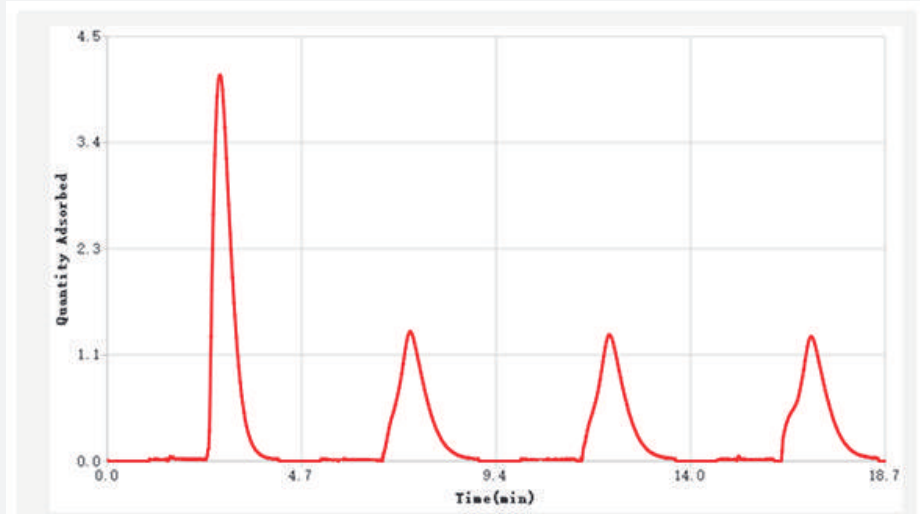
动态外置式4站真空加热脱气机，属选配设备，建议用户选配，亦可在今后随时添加；

# 典型分析实例

## 1. 小比表面样品测试



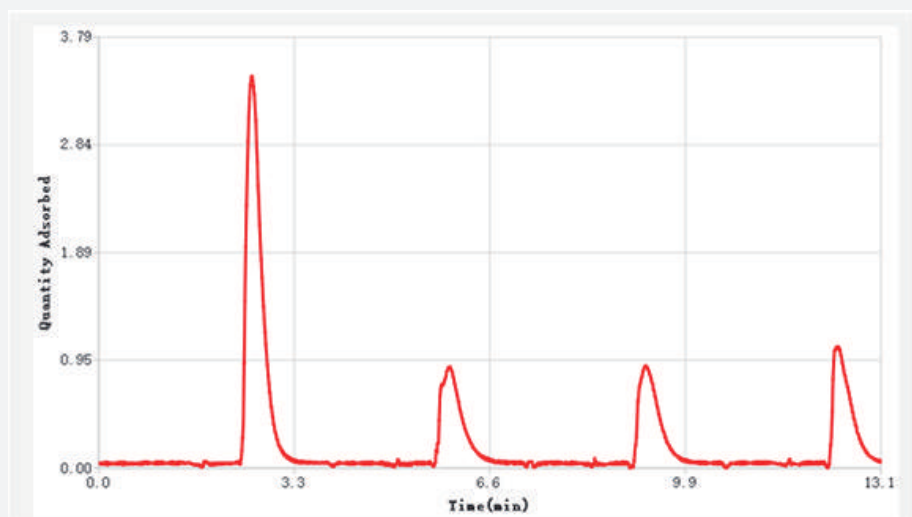
Number	Sample	Mass (g)	Peak Area	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
1	Reference	1.0442	858692	9.100
2	NC-H3M#031	3.9968	440288	1.219
3	NC-H3M#046	3.8427	422557	1.217
4	NC-H3M#049	4.0343	450965	1.237



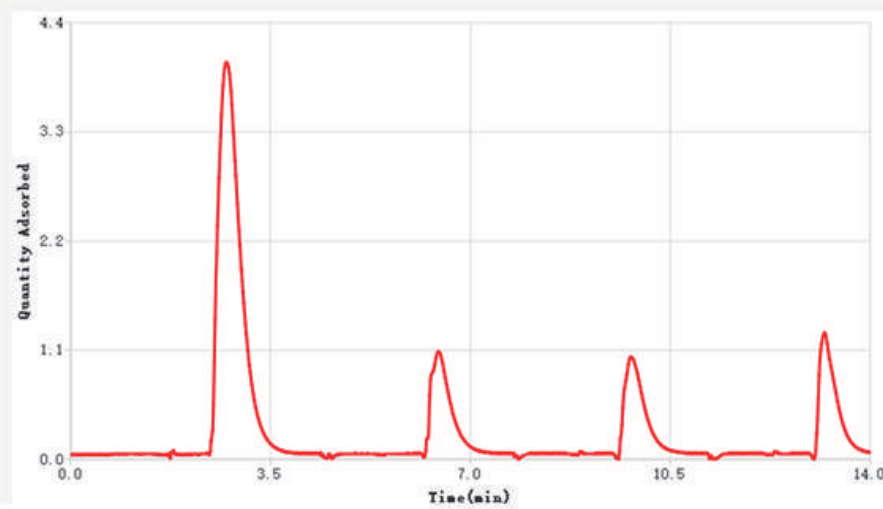
Number	Sample	Mass (g)	Peak Area	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
1	Reference	1.0213	836140	9.100
2	NC-H3M#031	3.9968	437848	1.218
3	NC-H3M#046	3.8427	419070	1.212
4	NC-H3M#049	4.0343	436612	1.203

石墨负极材料;

## 2. 电池材料比表面测试



Number	Sample	Mass (g)	Peak Area	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
1	Reference	0.6787	413316	9.100
2	069	2.1298	135788	0.953
3	997	2.1304	136348	0.956
4	115	2.0676	139338	1.007



Number	Sample	Mass (g)	Peak Area	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
1	Reference	1.0181	745300	9.100
2	069	2.1298	166855	0.974
3	997	2.1304	159034	0.928
4	115	2.0676	170176	1.023

# 性能参数 /Specification

型号	JW-DX	JW-DA
测试原理	低温氮吸附，流动色谱法	
方法特色	发明专利技术。	传统脱附技术。
	采用吸附峰，与静态容量法相同，四个样品独立测试，无干扰，信号峰尖锐，< 10m <sup>2</sup> /g小比表面样品测试精度明显提高	采用脱附峰，四个样品并联不独立，信号峰被冲淡，不适合< 10m <sup>2</sup> /g小比表面样品的精确测试
测试功能	对比法比表面积测试； 单点、多点BET比表面积测试	对比法比表面积测试； 单点、多点BET比表面积测试
测试气体	高纯氮气 (99.999%) + 高纯氦气 (99.999%)	
氮分压P/P <sub>0</sub> 范围	0.05-0.35 (多点BET)	
测试范围	比表面积0.01m <sup>2</sup> /g至无已知上限，不适用于微孔材料检测	比表面积0.01m <sup>2</sup> /g至无已知上限，不适用于微孔材料检测
重复精度	炭黑标准样品≤± 1.0%；	炭黑标准样品≤± 1.5%；
分析站	4个	4个
测试效率	对比法测试每个样品约需5min； 多点BET测试每个样品约需25min；	对比法测试每个样品约需9min； 多点BET测试每个样品约需30min；
主机规格	长610mm×宽460mm×高680mm，重量约48Kg；	
环境温度要求	室温，建议配备空调	
环境湿度要求	30%-60%	
电源要求	交流220V±20V，50/60HZ，最大功率300W，电流5A；	
推荐应用领域	石墨、三元材料、磷酸铁锂、锰酸锂、钴酸锂等等电池正负极材料；医药辅料；金属粉末；金属氧化物粉末；稀土发光材料；纳米碳酸钙；等等	磷酸铁锂正极材料；钛白粉；纳米碳酸钙等无机非金属材料；等等



## 全面服务 /Services



**7x24h**

400电话



**48h**

48小时售后反馈



**2 Years**

两年质保期



**3 Years**

老客户再培训



**5 Years**

五年保险保障

## 合作伙伴 /Cooperative partner



清华大学



北京化工大学

Beijing University of Chemical Technology



北京大学

PEKING UNIVERSITY



中山大学

SUN YAT-SEN UNIVERSITY



國立清華大學

24小时服务热线  
400-600-5039

请访问官网  
[www.JWGB.net](http://www.JWGB.net)

请发邮件到  
[sales@jwgb.net](mailto:sales@jwgb.net)



精微高博  
JWGB SCI.&TECH.

中国氮吸附仪的开拓者!

400-600-5039  
sales@jwgb.net

北京经济技术开发区科创十三街12号德为科技园5号楼