

# 石墨负极材料中石墨化度及石墨电极的取向性检测方案(X 射线衍射仪)

## 方案摘要

石墨化度是用于衡量其从无定型碳结构重排后晶体结构接近完美石墨的程度。锂离子电池中负极材料石墨越接近理想石墨，晶格缺陷越少，电子迁移阻力越小，电池的动力学性能越好。在石墨制成电极片后，石墨层状结构的排布方向（即石墨电极的取向性）对锂离子迁移也有较大影响。马尔文帕纳科高性能台式衍射仪 Aeris 目前已经可以根据用户需求进行石墨材料石墨化度和石墨电极取向性的全自动测量计算。

## 产品配置单

帕纳科台式 X 射线衍射仪 Aeris

## 方案详情

锂离子电池中最常见的负极材料是具有层状结构的结晶态石墨类碳材料，其结构可参见图 1。石墨化度用于衡量此类从无定形碳结构重排后晶体结构接近完美石墨的程度（有序程度）。石墨材料越接近理想石墨，晶格缺陷越少，电子迁移阻力越小，电池的动力学性能越好。因此石墨化程度的高低，是石墨材料是否能够成为锂离子电池负极材料的必要条件之一。

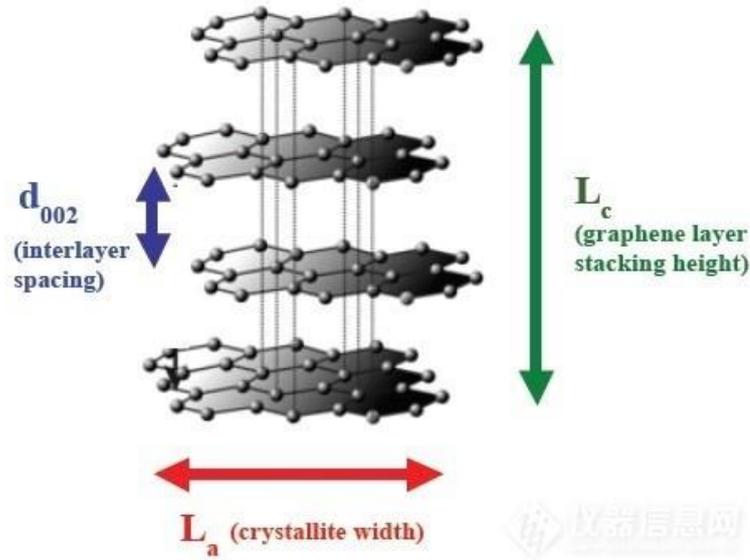


图 1 石墨层结构示意图

X 射线衍射法可以用来进行石墨负极材料石墨化度的测试。首先测量石墨的 XRD 图谱，获得其(002)晶面衍射角  $2\theta$ ，根据布拉格公式

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

计算石墨(002)晶面的层间距  $d_{002}$ ，然后使用富兰克林公式(Mering-Maire 公式)计算：

$$G=(0.3440-d_{002})/(0.3440-0.3354)\times 100\%$$

式中 G 为石墨化度%，0.3440 nm 为完全非石墨化碳的层间距，0.3354 nm 为理想石墨晶体的层间距(六方晶系石墨 c 轴点阵常数的一半)。

实际工作中，为了排除制样、样品位置等误差源影响造成角度漂移，通常需使用内标法测量：将 325 目高纯单晶硅粉与待测石墨粉末以一定质量比混合均匀后放入样品架中进行测量，获得谱图后进行峰型拟合获得石墨与硅的衍射峰位（参见图 2），再以单晶硅标准衍射峰角度为依据校准石墨衍射峰角度，用校准后的峰位值计算(002)层间距及石墨化度。

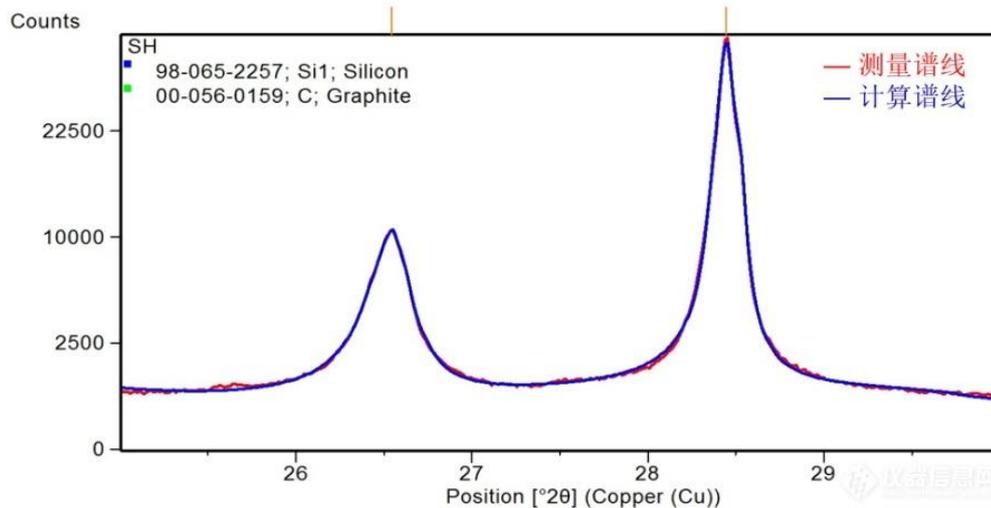


图 2 石墨与硅混合样品的衍射图谱拟合结果

在石墨制成电极片后，石墨层状结构的排布方向（取向）对锂离子迁移也有较大影响（参见下图 3）。理想情况下，石墨层结构完全与电极片平面方向垂直对锂离子扩散最有利，但实际制备时难以实现，通常只能控制石墨电极取向在一定范围内。XRD 方法也用于测试石墨电极的取向性。对水平放置的电极片样品进行衍射图谱测试时，能够采集到的 (110)晶面的衍射信号来自于层结构垂直于电极片的石墨，(002)和(004)晶面的衍射信号来自于层结构平行于电极片的石墨，因此，可以以(002)或 (004)衍射峰强度（或积分面积）与 (110)衍射峰强度（或积分面积）之比描述石墨电极的取向性。公式描述为：

$$OI=I(002)/I(110)$$

或

$$OI=I(004)/I(110)$$

其中 OI (orientation index) 为石墨电极的取向性。

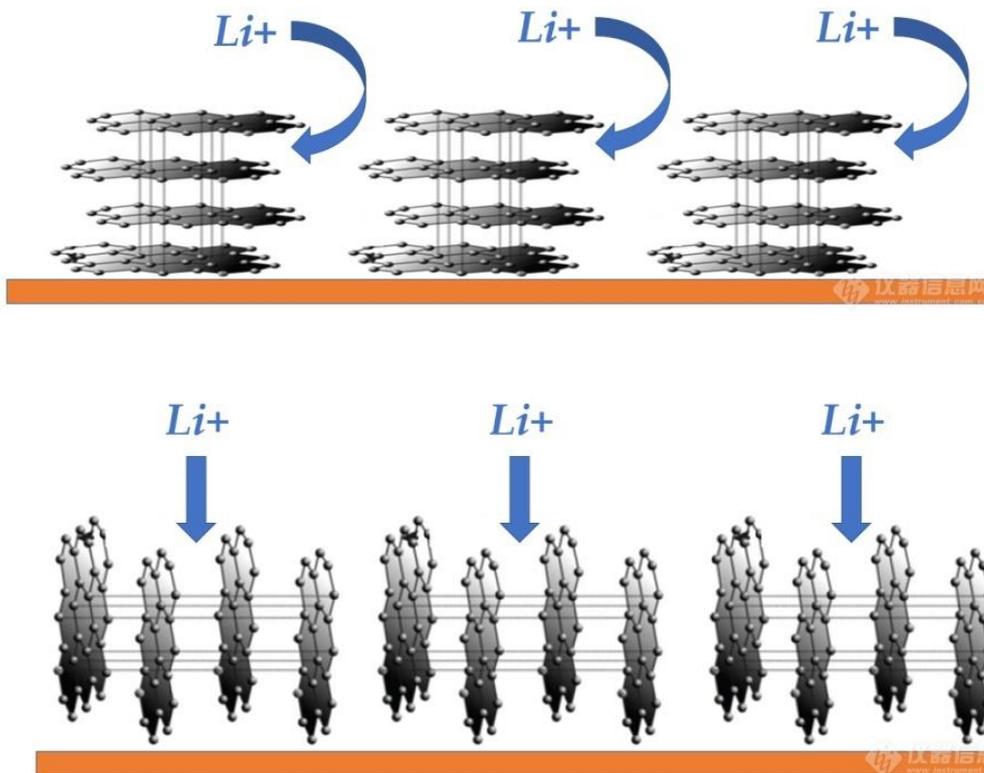


图 3 不同取向的石墨电极片锂离子迁移示意图

马尔文帕纳科高性能台式衍射仪 Aeris 目前已经可以根据用户需求进行石墨材料石墨化度和石墨电极取向性的自动测量计算。使用者只需将样品放置在外置进样器上，定义样品名字后，衍射图谱测量级后续的数据处理计算均由衍射仪内置计算机自动完成，排除人工处理数据的不确定性和个体差异，测试及分析只需几分钟即可完成，测试报告还可以自动同步到用户指定的电脑中。