

岛津 XRD 快速表征锂电池石墨负极极片取向比

XRD-037

摘要：六方结构的石墨作为负极材料中的活性物质，在锂离子电池中有着广泛的应用。石墨为六方层状结构，在极片制备过程中，容易产生择优取向，而取向程度会直接影响锂离子的扩散速率及极片的振实密度。石墨层状结构的取向比（OI）可通过石墨（004）衍射峰与（110）衍射峰的强度比进行快速表征。本文使用岛津 XRD 对某石墨极片进行了测试，并采用峰强度比 $I(004)/I(110)$ 计算得到该石墨极片样品取向比 OI 为 2.36，测试结果可为石墨负极极片工艺控制及优化提供科学可靠的指导。

关键词：锂电池 负极 石墨 取向比 岛津 XRD

作为锂离子电池关键组成之一的负极极片，是由活性物质、黏合剂和添加剂制成糊胶状胶合剂后，涂布在集流体铜箔两侧，经过干燥、辊压制得。与其它活性材料相比，六方结构的石墨具有导电性高、结晶度好、工艺成熟，成本较低等特性，加之其良好的层状结构和充放电电压也十分适合锂离子的脱/嵌运动，因此，六方结构石墨在锂电池负极材料中得到了广泛应用。

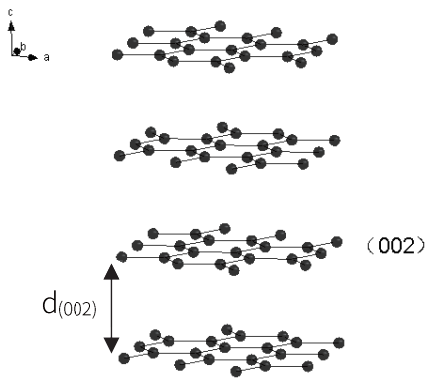


图 1 六方石墨晶体结构示意图

六方石墨为层状结构（图 1），层与层之间面间距（ $d_{(002)}$ ）较大，锂离子在平行于（002）面方向的扩散速度比垂直方向的扩散速度大的多（约 10^6 倍）。在极片制备过程中，辊压、烘干等工序往往会改变层状结构粉末的择优取向。层状结构垂直于集流体的概率越大，即（002）面垂直于集流体的择优取向越大，越有利于锂离子的脱/嵌运动（图 2）。

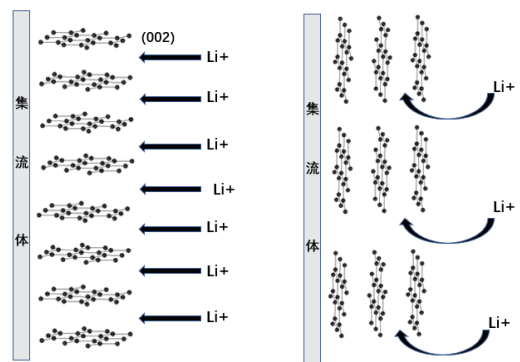


图 2 不同取向的石墨极片锂离子迁移示意图

X 射线衍射仪可对石墨极片取向程度进行快速表征：将电极极片的表面作为测试面，对于 Bragg-Brentano 衍射几何，只有和极片表面平行的晶面衍射光束方能进入检测器，因此，（002）或（004）面的衍射信号来自于层结构平行于极片的石墨，而在六方晶胞中（110）面垂直于（002）面，故（110）面的衍射信号来自于层结构垂直于电极片的石墨，因此，可以用（002）或（004）与（110）衍射峰强度之比来表征石墨电极的取向性，公式如下：

$$OI = I_{(002)} / I_{(110)} \text{ 或 } OI = I_{(004)} / I_{(110)}$$

式中，OI（orientation index）即为石墨电极取向比，或称配向比。

本文使用岛津 XRD 对某石墨极片进行了测试，并依据上述公式计算了石墨取向比，测试结果可为工艺控制及优化提供科学可靠的指导。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000

1.2 分析条件

表 1 XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	发散狭缝	: 1°
激发源	: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	防散射狭缝	: 1°
单色化	: 石墨单色器	接收狭缝	: 0.3 mm
管压 / 管流	: 40 kV / 40 mA	步长 / 时间	: 全谱 0.02° / 0.6 s 精扫 0.01° / 5 s
扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围	: 10-90°

1.3 样品处理

石墨粉末样品，无需处理，取适量置于铝样品池，轻轻压平，直接上机测试。

对利用该石墨粉末样品制备而成的负极极片样品，裁剪成合适尺寸后，平整紧密地贴覆于镂空铝样品板上，直接上机测试，如图 3 所示。

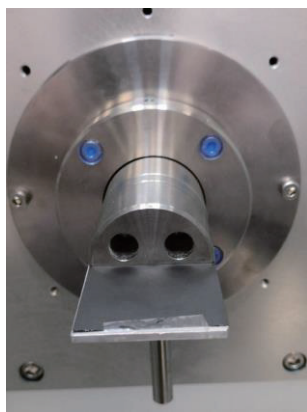


图 3 石墨极片测试实物图

■ 结果与讨论

石墨粉末样品实测衍射谱图见图 4，衍射峰峰形尖锐，显示样品结晶良好。

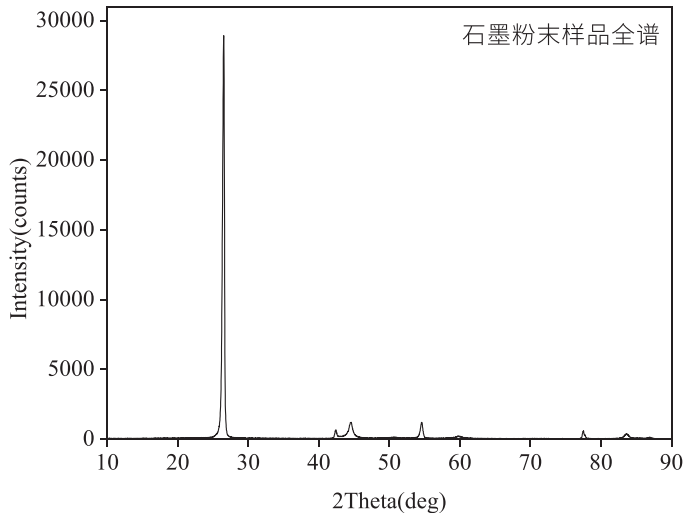


图 4 石墨极片样品衍射谱图

对照 ICDD-PDF 卡片库，完成该石墨粉末样品物相鉴定，结果如图 5 所示，为凸显弱峰，纵坐标做了开根号处理；结果表明，该样品物相为石墨 -2H 晶型，即六方结构石墨，未发现其它物相。

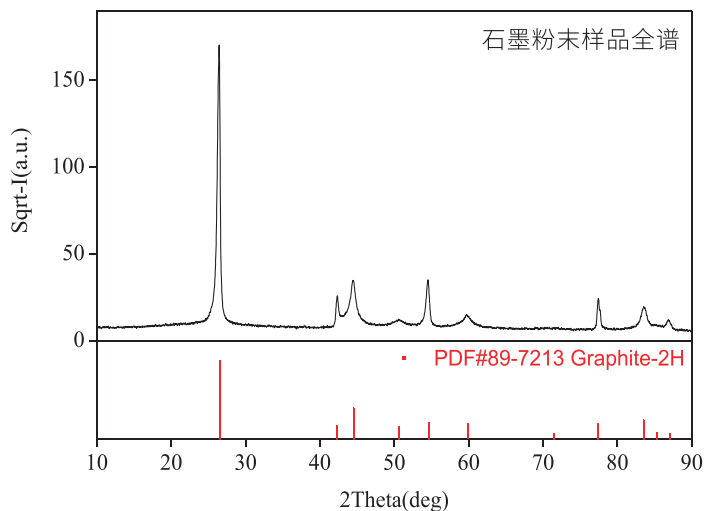


图 5 石墨极片样品物相鉴定结果

对利用上述石墨粉末样品作为活性物质，并经辊压、烘干等工艺处理后制备的负极极片样品，经裁剪后上机测试，分别选取石墨 (004) 及 (110) 峰进行局部精细扫描，测试结果如图 6 所示。

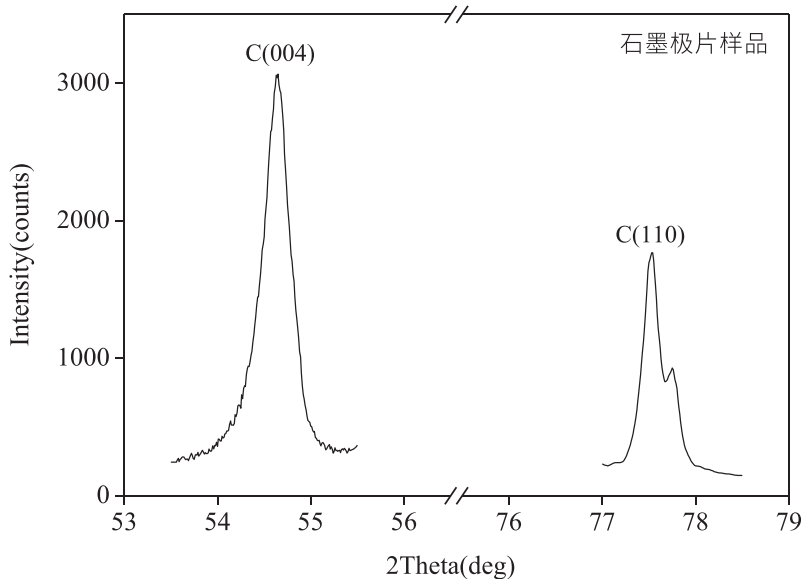


图 6 六方石墨 (004) 与 (110) 谱峰精扫

经过软件处理，可直接读出两个衍射峰的积分强度并依据公式 $OI = I_{(004)} / I_{(110)}$ 计算得到该石墨极片取向比，结果见表 2。

表 2 石墨极片样品取向比计算结果

	$I_{(004)}$	$I_{(110)}$	OI
石墨极片样品	86334	36570	2.36

活性物质取向比 OI 值越小，层状结构垂直于集流体表面的概率越大，则锂离子嵌入和脱出的速度越大，但难以增加施压后的电极振实密度，进而限制放电容量的增加；如果取向比过大，则电池在充电时可能会出现大的电极膨胀，难以增加单位体积的电池容量；因此业内通常希望将石墨的取向控制在合适的范围内，综合研究取向比对振实密度及电性能的影响，进而优化出最佳工艺。

■ 结论

使用岛津 XRD 对某石墨粉末及其制备而成的极片样品进行了测试，对照 ICDD-PDF 卡片库完成物相鉴定，结果表明该石墨粉末样品为纯相的六方结构石墨；采用峰强度比 $I(004)/I(110)$ 计算得到该石墨极片样品取向比 OI 为 2.36。上述方法，可拓展用于研究取向比与振实密度及电性能之间的关系，进而可为石墨负极极片工艺控制及优化提供科学可靠的指导。

岛津应用云

