

## 微扩层鳞片石墨负极材料的制备及电化学性能研究

何月德, 简志敏, 刘洪波, 肖海河

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

**摘 要:** 研究了微扩层鳞片石墨的制备工艺、晶体结构、表面形貌以及电化学行为之间的关系。采用 XRD 和 SEM 等手段分析了石墨样品的结构和表面形貌; 采用比表面积分析仪、振实密度仪分别测试了样品的 BET 比表面积和振实密度等指标; 并应用恒电流充放电测试、循环伏安技术和电化学阻抗法(EIS)研究了微扩层处理前后石墨负极的电化学行为。结果表明, 经微扩层处理后, 石墨的平均层间距  $d_{002}$  略微增大, 平均晶粒尺寸  $L_c$ 、 $L_a$  减小, 颗粒的表面更光滑。微扩层石墨的首次库伦效率从 91.6% 提高至 92.7%, 可逆容量由 345.5 mAh/g 提高至 379.8 mAh/g。且其循环性能与倍率放电性能均得到有效改善, 同时石墨的嵌锂电位略有提高, 锂离子从石墨中脱出更容易, 电化学可逆性提高。分析是由于微扩层后石墨负极材料脱嵌锂反应的活化能降低所致。

**关 键 词:** 负极材料; 鳞片石墨; 电化学性能; 倍率性能; 石墨层间化合物

中图分类号: TM912

文献标识码: A

## Preparation and Electrochemical Performance of Flake Graphite Anode Materials with Slightly Expanded Interlayer

HE Yue-De, JIAN Zhi-Min, LIU Hong-Bo, XIAO Hai-He

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** Correlation among preparation method, crystal structure, morphology and electrochemical performance of graphite with a slightly expanded interlayer were investigated. The structure and morphology of the samples were characterized by XRD and SEM analysis, respectively. The specific surface area (BET) and tap density were tested by the related equipments. The electrochemical behavior of the samples was studied using galvanostatic charge/discharge test, cyclic voltammograms, and electrochemical impedance spectra. The results indicate that average interlayer distance  $d_{002}$  of modified graphite expands slightly, and average in-plane crystallite size  $L_a$  and  $L_c$  decrease, while spherical graphite particles become smoother. Electrochemical measures show that the initial coulombic efficiency of graphite increases from 91.6% to 92.7%, and reversible capacity increases from 345.5 mAh/g to 379.8 mAh/g, while both cycling performance and rate discharge capacity are improved. The intercalation potential of modified graphite is mild increased, lithium-ion can deintercalate from graphite more easily, and the electrochemical reversibility of graphite is improved, compared with that of the raw graphite. The improvement can be ascribed to the reduction of activation energy of deintercalation reaction for modified graphite.

**Key words:** anode material; flake graphite; electrochemical performance; rate capacity; graphite intercalation compounds

石墨材料是目前商业化最成熟的锂离子电池负极材料。天然鳞片石墨由于来源广泛、价格低廉, 且不需经过高温石墨化处理, 因而用作负极材料有利于降低电池的生产成本。然而, 天然石墨的层间结

合能仅为 16.7 kJ/mol, 在反复充放电过程中, 石墨层片容易剥离, 导致其循环性能不佳。而且由于石墨的层间距小,  $\text{Li}^+$  在石墨层间的扩散速率较小 ( $\sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  数量级), 大电流充放电性能较低, 无

收稿日期: 2012-11-20; 收到修改稿日期: 2012-12-20

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费项目(201011031); 湖南省国土资源厅科技项目(2010-08); 中央高校基本科研业务费专项基金(531107040188)

Special Scientific Fund Item for Non-profit Public Industry of Ministry of Land and Resources(201011031); Science and Technology Programs of Land and Resources Bureau of Hunan (2010-08); Fundamental Research Funds for the Central University (531107040188)

作者简介: 何月德(1973-), 男, 博士研究生. E-mail: heyuede@163.com

通讯作者: 刘洪波, 教授. E-mail: hndxliuhongbo@yahoo.com.cn

法满足动力电源对于功率特性的要求。此外,天然石墨还存在比容量偏低、与电解液的相容性差等缺点。因此天然鳞片石墨必须经过改性处理后才可用于锂离子电池负极材料。

微膨胀改性一般采用物理或化学的手段,将石墨轻微膨胀,使其间距增大。这种改性处理既可以提高锂离子在石墨层间的扩散速率,又可以缓解石墨负极在嵌脱锂过程中的体积变化,提高其循环稳定性。Roberto等<sup>[1]</sup>采用钾-石墨层间化合物 $\text{KC}_8$ 作锂离子电池负极材料,在10C放电倍率下, $\text{KC}_8$ 负极的比容量可达356 mAh/g。Jang等<sup>[2-3]</sup>通过化学或电化学的方法处理石墨,开发了一种大层间距( $d_{002} > 0.40 \text{ nm}$ )的炭负极材料,石墨烯片层之间有一个很大的空间,该炭负极材料表现出高的比容量、长的循环寿命。郑永平等<sup>[4-5]</sup>先制备出硫酸-石墨层间化合物(Graphite intercalation compounds,简称GICs),在360℃加热24 h缓慢脱插,再在脱插后的石墨表面包覆树脂炭,所制备的树脂炭包覆微膨胀石墨负极材料在0.2C倍率下放电比容量可达378 mAh/g,经100次循环后容量几乎没有衰减。但是在实验当中,球形石墨颗粒开裂,球形状结构被破坏,导致比表面积增大,振实密度严重下降,不利于制备电极,同时降低了电池的体积比能量。杨绍斌等<sup>[6]</sup>先制备出石墨层间化合物,然后采用软炭前驱体包覆GICs,在880℃隔绝氧气气氛中热处理、过筛得到复合石墨负极材料。使用上述复合石墨负极材料制备的锂离子电池,具有首次不可逆容量低,大电流充放电性能好,容量高和循环寿命长等优点。本课题组前期采用浓硫酸作插层剂制得微扩层石墨,研究结果表明微扩层石墨的嵌锂电位略有提高,锂离子较容易从石墨中脱出,电化学反应的可逆性提高,其循环性能和倍率放电性能均得到显著改善<sup>[7-8]</sup>。可见,微膨胀改性法是一种提高炭石墨负极材料电化学性能的有效手段。

本工作尝试采用有机酸为插层剂,双氧水为氧化剂,先制得有机酸-石墨层间化合物,再将其进行高温热处理,使石墨层间化合物分解,将石墨层片撑开,制得微扩层石墨。通过合理控制工艺参数,保证石墨的其它理化指标符合负极材料要求的前提下,将石墨的层间距轻微地扩大,该工艺过程称为微扩层处理。本工作研究了微扩层鳞片石墨的制备工艺、晶体结构、表面形貌以及电化学行为之间的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 材料的制备

采用球形化鳞片石墨( $D_{50}=28.2 \mu\text{m}$ ,含碳量为

99.96wt%,以下简称球形石墨,记为SG)为原料,过氧化氢为氧化剂,有机酸为插层剂,按照1:4:2的质量比称取石墨、过氧化氢和有机酸,混合后在40℃搅拌下反应2 h,然后水洗至pH值为6~7,并在80℃烘干。将所得粉末以2℃/min的速率升温至800℃,保温2 h,随炉冷却至室温,使石墨层间化合物分解,将石墨层片撑开,制得微扩层鳞片石墨,记为ESG。

### 1.2 材料的表征

采用D8-Advance型X射线衍射仪对样品进行晶体结构分析,加入标准Si粉作为内标物质以校准峰位角。采用Labram-010型激光拉曼光谱仪分析样品近表面区域的结构。通过JSM-6700F型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。利用LS-POP(VI)型激光粒度测试仪分析样品的粒度及其分布。采用NOVA4200型比表面分析仪,以 $\text{N}_2$ 为吸附介质,77 K下分析测定了样品的BET比表面积。

### 1.3 电池的装配与性能测试

按9:1的质量比称取石墨样品与粘结剂(聚偏氟乙烯PVDF),加入适量的N,N-二甲基吡咯烷酮,磁力搅拌12 h后,将所得浆料涂覆在厚度为8  $\mu\text{m}$ 的铜箔上,80℃下鼓风干燥6 h,以1.0 MPa的压力压制成型,截取 $\phi 12 \text{ mm}$ 的片材(活性物质质量约4 mg),作为电池的工作电极。以金属锂片作为对电极,电解液为1 mol/L  $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC})(1:1:1, \text{w/w/w})$ ,隔膜为日本旭化成锂电隔膜,在充满高纯Ar气的手套箱中装配成CR2032型纽扣电池。

比容量测试:利用CT2001A型LAND电池测试系统对实验电池进行充放电测试,截止电压为0.001~2.0 V,电流密度为30 mA/g。倍率放电性能测试:称取石墨样品、乙炔黑和粘结剂的质量比为87:5:8,其它实验步骤与上面相同,在0.1C电流密度下充电,考察不同倍率下的放电性能(1C=300 mA/g)。

采用CHI660A型电化学工作站对实验电池进行慢速扫描循环伏安(SSCV)测试,扫描速率为20  $\mu\text{V/s}$ ,扫描范围为0~0.3 V。SSCV测试之前,实验电池先经过了4周的循环伏安扫描(0.2 mV/s, 0~1.0 V),以使电极活性物质保持稳定状态。电化学阻抗谱(EIS)采用三电极电池体系测试,以 $\phi 12 \text{ mm}$ 的电极片为工作电极,金属锂片为辅助电极和参比电极,测试的频率范围为0.1 MHz~0.1 Hz,测试电位视研究目的而异,环境温度恒定在(25±0.5)℃。

## 2 结果与讨论

图1为球形石墨原料与微扩层鳞片石墨的SEM照片。由图1可知,球形石墨呈土豆状,表面可看到

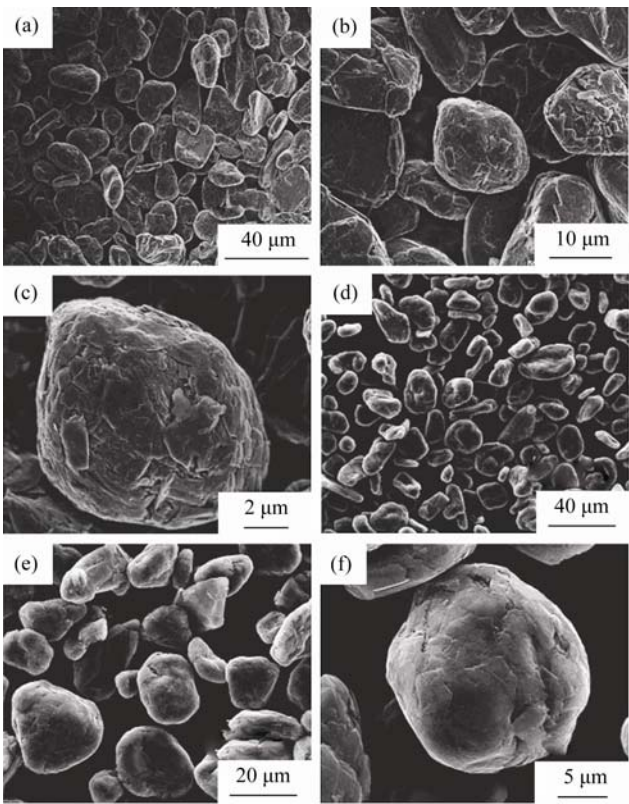


图 1 球形石墨原料(a、b、c)与微扩层鳞片石墨(d、e、f)的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of spherical graphite (a, b, c) and mild expanded (d, e, f) graphite

一些鳞片状端口;经微扩层处理后,石墨颗粒保持球形,且与原料相比,微扩层鳞片石墨的颗粒表面的菱角减少,更光滑。这是由于制备过程中过氧化氢将石墨颗粒表面的菱角氧化刻蚀,使石墨的表面更光滑,比表面积(BET)减小  $0.19\text{ m}^2/\text{g}$ (见表 1);此外,与无机酸相比,有机酸是较温和的插层剂,不会破坏石墨颗粒的形状,振实密度略有减小(从  $0.956\text{ g}/\text{cm}^3$  减小至  $0.952\text{ g}/\text{cm}^3$ )。这与本课题组前期采用无机酸体系制得的微扩层石墨的球形结构被破坏不同<sup>[8]</sup>。

图 2 为球形石墨和微扩层鳞片石墨的 XRD 图谱(包括 Si 内标),结构参数列于表 1 中。由图 2 可知,两个样品的图谱中均出现了石墨典型的(002)、(100)、(101)和(004)面衍射峰,表明微扩层处理后,石墨仍然保持层状结构。根据布拉格公式  $2d\sin\theta=\lambda$  计算,可得微扩层球形石墨的平均层间距  $d_{002}$  值为  $0.3366\text{ nm}$ ,与原料球形石墨的  $0.3355\text{ nm}$  相比,石墨的层间距略有增大。这是由于制备过程中,在过氧化氢的作用下,有机酸分子进入石墨层间,生成有机酸-石墨层间化合物,在后续的热处理过程中,石墨层间的有机酸分子分解,产生的气体将石墨片层膨开。由表 1 可知,微扩层鳞片石墨的平均晶粒

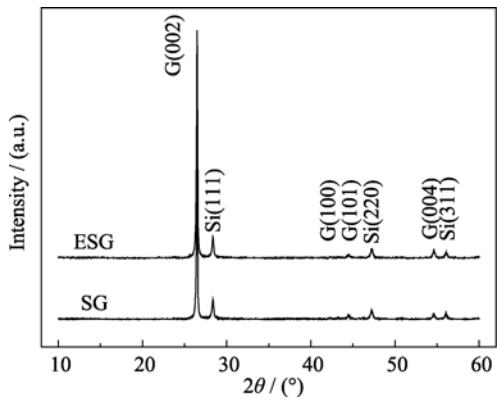


图 2 球形石墨(SG)与微扩层鳞片石墨(ESG)的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of spherical graphite before (SG) and after (ESG) mild expansion treatment

表 1 球形石墨(SG)与微扩层鳞片石墨(ESG)的结构参数  
Table 1 Structural properties of spherical graphite before (SG) and after (ESG) mild expansion treatment

Sample	$d_{002}/\text{nm}$	$L_c/\text{nm}$	$L_a/\text{nm}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	Tap density/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	BET/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
SG	0.3355	64.05	56.24	28.27	0.956	3.87
ESG	0.3366	50.44	55.71	28.45	0.952	3.68

尺寸  $L_c$ 、 $L_a$  减小,这有利于缩短锂离子的扩散路径,提高微扩层鳞片石墨的倍率充放电性能。

图 3 表示球形石墨(SG)与微扩层鳞片石墨负极(ESG)的第 1 次和第 30 次恒电流充放电曲线。当电压低于  $0.25\text{ V}$  时,两个样品均出现了明显的充放电平台,对应于嵌脱锂过程中不同阶数的锂-石墨层间化合物(Li-GICs)的转变现象。

球形石墨的首次嵌、脱锂比容量分别为  $377.9$ 、 $346.0\text{ mAh/g}$ ,库伦效率为  $91.6\%$ ;而微扩层鳞片石墨的首次嵌、脱锂比容量分别为  $371.6$ 、 $344.4\text{ mAh/g}$ ,库伦效率为  $92.7\%$ 。可见,微扩层处理后石墨的首次库伦效率有所提高,这与其比表面积减小有关(见表 1),在首次充电过程中能够生成薄而致密的固体电解质界面膜(SEI 膜)。随着充放电次数的增加,微扩层鳞片石墨的比容量先增大后基本稳定,第 14 次的放电比容量达到  $377.4\text{ mAh/g}$ ,这可能与微扩层不均匀,部分层面需要经过多次嵌、脱过程才能得到充分利用有关<sup>[9]</sup>。经过 30 次充放电循环后,球形石墨的嵌、脱比容量分别为  $346.0$ 、 $345.0\text{ mAh/g}$ ,微扩层球形石墨的嵌、脱比容量分别为  $380.8$ 、 $379.8\text{ mAh/g}$ ,大于石墨的理论容量  $372\text{ mAh/g}$ 。可见,微扩层处理后,石墨负极的比容量大幅度增加。球形石墨与微扩层球形石墨负极的首次循环伏安曲线(扫描速率为  $0.1\text{ mV/s}$ )如图 4 所示。由图 4 可知,负向扫描过程中,两样品的曲线在  $0.6\sim 0.8\text{ V}$  范围内表征 SEI 膜形成的还原峰不明显,说明首次充电过

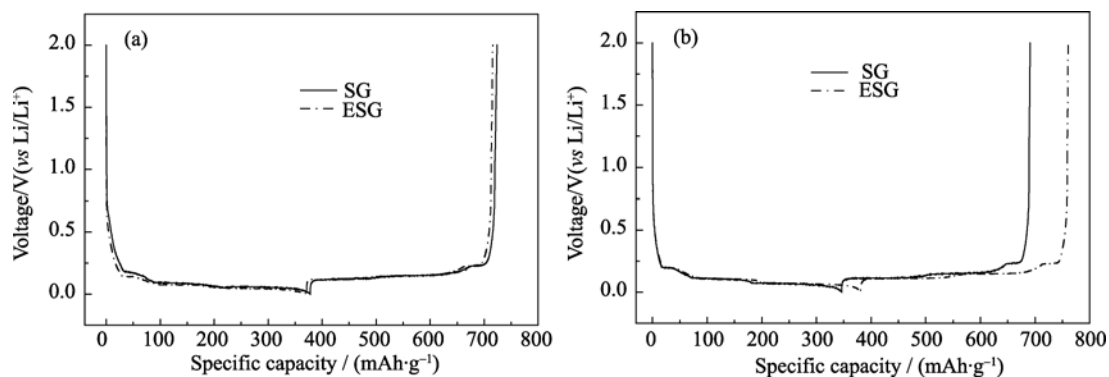


图 3 球形石墨原料(SG)与微扩层鳞片石墨负极(ESG)的第 1 次(a)和第 30 次(b)充放电曲线  
Fig. 3 Charge/discharge curves of spherical graphite anode before (SG) and after (ESG) mild expansion treatment at 1<sup>st</sup> cycle (a) and 30<sup>th</sup> cycle (b)

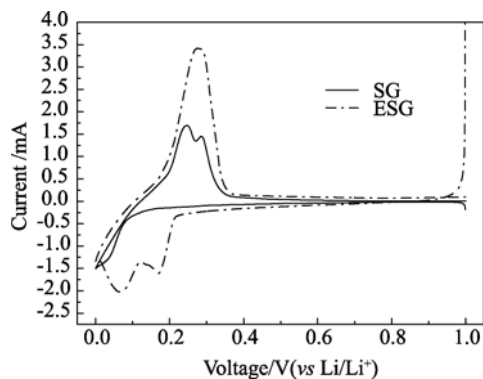


图 4 球形石墨(SG)与微扩层鳞片石墨负极(ESG)的首次循环伏安曲线  
Fig. 4 First cyclic voltammograms of spherical graphite anode before (SG) and after (ESG) mild expansion treatment

程中, 电解液还原分解生成 SEI 膜而造成的不可逆容量损失小, 这与两样品首次充放电效率较高(>90%)是相一致的; 此外, 微扩层球形石墨在 0~0.2 V 范围有两个明显的还原峰, 对应于锂离子嵌入石墨层间生成不同阶数的锂-石墨层间化合物的过程, 而球形石墨仅出现一个明显的还原峰。正向扫描过程对应的是锂离子从石墨层间脱出的过程, 球形石墨的曲线上出现了 2 个明显的氧化峰, 而微扩层球形石墨仅出现 1 个氧化峰。这表明微扩层处理对石墨负极材料的嵌脱锂反应有较大的影响。

为进一步考察微扩层处理前后石墨负极的嵌脱锂反应机理, 进行了慢速扫描循环伏安(SSCV)测试, 扫描速率为 20  $\mu\text{V/s}$ , 在 SSCV 测试之前, 实验电池先经过了 4 次扫描(扫描速率为 0.1 mV/s), 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 微扩层处理后, 石墨的氧化峰与相对应的还原峰之间的电位差( $\Delta U$ )减小, 这表明微扩层球形石墨的电化学嵌脱锂反应的可逆性提高, 有利于提高其循环寿命。此外, 正向扫描过程中, 球形石墨出现了 3 个明显的氧化峰, 而微扩层球形石墨的曲线上仅出现 2 个明显的氧化峰(图 4 中

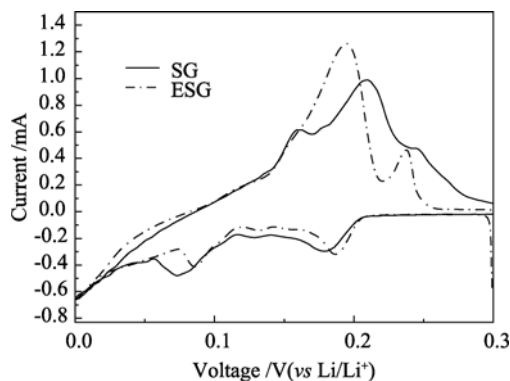


图 5 球形石墨(SG)与微扩层鳞片石墨(ESG)负极的 SSCV 曲线  
Fig. 5 SSCV curves of spherical graphite (SG) and mild expanded graphite (ESG) anode

的扫描速率较大, ESG 仅出现 1 个氧化峰), 在约 0.16 V(vs  $\text{Li/Li}^+$ )处对应于一阶 Li-GICs 向二阶 Li-GICs 转变的氧化肩峰消失。表明脱锂过程中微扩层石墨由一阶 Li-GICs 向二阶 Li-GICs 的阶转变可在较低的电位下发生, 即微扩层处理后  $\text{Li}^+$ 较容易从石墨中脱出。这与无机酸作插层剂微扩层处理得到的石墨表现出的现象相一致<sup>[8]</sup>。这可能是由于石墨的平均层间距略有增大, 降低了  $\text{Li}^+$ 在石墨层间嵌脱反应的活化能, 从而使锂离子从石墨层间脱嵌过程的势垒(阻力)减小。

图 6 表示了微扩层处理前后石墨负极的循环寿命曲线。由图 6 可知, 随着充放电循环次数的增加, 微扩层球形石墨负极的比容量增加, 第 14 次循环的放电容量  $D_{14}$  达到 377.4 mAh/g, (注: 本文中  $D_n$  均表示第  $n$  次循环的放电比容量), 第 60 次循环的容量  $D_{60}$  为 370.0 mAh/g, 容量保持率( $D_{60}/D_{14}$ )为 98.04%。而球形石墨负极首次容量  $D_1$  为 346.0 mAh/g, 随着循环次数增加, 容量不断衰减, 第 14 次循环的容量  $D_{14}$  为 343.5 mAh/g, 第 60 次循环的容量  $D_{60}$  为 329.3 mAh/g, 容量保持率( $D_{60}/D_1$ )为 95.17%。可见, 微扩层处理后, 石墨负极的循环寿命得到有效地改善。这一方面是由

于微扩层球形石墨的层间距增大, 可以缓解充放电过程中锂离子的嵌入和脱出造成石墨层片的膨胀和收缩, 提高石墨负极材料的稳定性; 另一方面是因为同球形石墨相比, 微扩层球形石墨的电化学可逆性提高。

图 7 表示微扩层球形石墨与球形石墨原料在 0.1C 充电、不同倍率下放电的性能, 图中第 1 次~第 10 次循环为 0.1C 放电, 第 11 次~第 13 次循环为 0.2C 放电, 第 14 次~第 16 次循环为 0.5C 放电, 第 17 次~第 19 次循环为 1.0C 放电, 第 20 次~第 22 次循环为 1.5C 放电, 第 23 次~第 25 次循环为 2.0C 放电, 第 26 次~第 28 次循环为 2.5C 放电, 第 29 次~第 32 次循环为 3.0C 放电, 第 33 次~第 37 次循环为 0.1C 放电。由图 7 可知, 2C 放电时微扩层球形石墨的比容量为 364.5 mAh/g, 容量保持率为 0.1C 时 (377.4 mAh/g) 的 96.9%, 而球形石墨 2C 放电时的容量保持率为 0.1C 时 (346.0 mAh/g) 的 94.5%; 3C 放电时微扩层球形石墨的比容量为 354.0 mAh/g, 容量保持率为 0.1C 放电时的 93%, 而球形石墨的容量为 321.1 mAh/g, 容量保持率为 0.1C 时的 90%。这说明石墨材料经微扩层处理后, 其倍率性能有效改

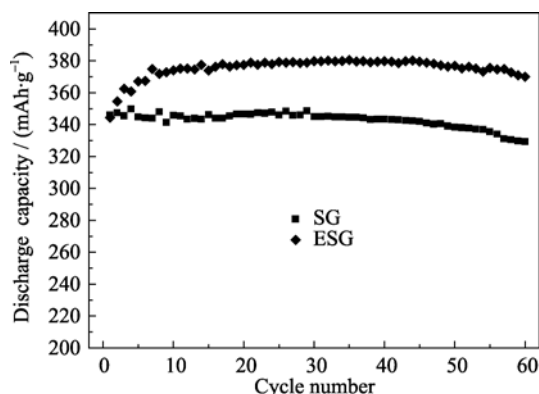


图 6 球形石墨 (SG) 与微扩层鳞片石墨 (ESG) 负极的循环寿命曲线

Fig. 6 Cycle life curves of spherical graphite anode before (SG) and after (ESG) mild expansion treatment

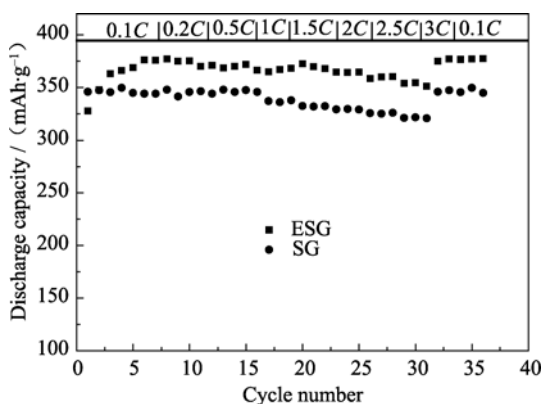


图 7 微扩层鳞片石墨和原料的倍率放电性能

Fig. 7 Rate discharge capacities of spherical graphite anode before (SG) and after (ESG) mild expansion treatment

善。推测这可能是由于石墨的层间距轻微增大后, 其中碳原子构成的力场发生了变化, 这种改变可能会导致石墨嵌脱锂反应的活化能(势垒)降低, 从而使锂离子从石墨层间脱嵌过程的阻力减小, 因此锂离子从石墨层间脱嵌的速率更大, 更容易从石墨中脱出, 宏观上表现为电池的大电流充放电性能得到明显提高。

图 8 为微扩层球形石墨(ESG)和原料球形石墨(SG)负极的电化学阻抗(EIS)谱, 图 8(a)为开路电压时的 EIS 谱, 图 8(b)为 0.5 V 时的 EIS 谱, 插图表示横坐标 0~20  $\Omega$  范围的放大图。由图 8(a)可知, 两样品在高频区出现了一个明显的半圆, 在低频区呈现一条直线, 由于阻抗是在开路电压 3.0 V 左右测试, 高频区的半圆反映的是石墨电极本身的电化学阻抗, 即导电性能。图 8(a)中微扩层球形石墨负极高频区的半圆相比球形石墨小, 表明微扩层球形石墨负极的导电性能更好。由图 8(b)可知, 两样品的阻抗谱均存在低频区的小半圆弧(表示 SEI 膜的阻抗)、中频区的半圆弧(表示电荷传递阻抗)和高频区一条 45°对应 Warburg 阻抗的直线(反映锂离子的扩散特性)。与球形石墨相比, 微扩层球形石墨负极的 SEI 膜阻抗和电荷传递阻抗减小, 表明微扩层球形石墨负极表面生成的 SEI 膜更薄, 可减小  $\text{Li}^+$  穿越 SEI 膜的阻抗, 有利于其电化学性能的改善。这与图 3 中恒电流充放电测试的分析结果相一致。

研究表明, 影响石墨负极材料倍率性能的因素主要有颗粒尺寸、石墨电极的电子导电性、 $\text{Li}^+$ 在固相中的扩散速率、 $\text{Li}^+$ 穿过 SEI 膜的难易程度和锂离子在电解液中的扩散速率等<sup>[10-11]</sup>。颗粒尺寸影响  $\text{Li}^+$ 的固相扩散距离; 石墨电极的导电性决定电极欧姆极化的大小; SEI 膜的厚度影响  $\text{Li}^+$ 穿过 SEI 膜的难易程度。此外, 炭材料的结晶度越高,  $\text{Li}^+$ 嵌入石墨层间的速度越低, 一般来说,  $\text{Li}^+$ 嵌入石墨层间的速度按石墨<软炭<硬炭的规律变化, 因此石墨的层间距也是影响锂离子在石墨层间扩散速率的重要因素。

文献[12]提出可以采用参数  $\zeta$  来反映固相扩散阻抗与液相扩散阻抗的重要程度, 其计算公式为:

$$\zeta = \left[ \frac{D_{\text{salt}}}{D_1^0} \right] \left[ \frac{r_s}{L} \right]^2 \quad (1)$$

式中,  $D_{\text{salt}}$  为锂盐的扩散系数,  $D_1^0$  为无限稀释溶液的扩散系数,  $r_s$  为颗粒尺寸,  $L$  为多孔电极的厚度。

当  $\zeta$  很大时, 液相扩散阻抗可以不考虑, 以固相扩散阻抗为主。利用 Verbrugge 提出的扩散系数值 ( $D_{\text{salt}}=5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_1^0=1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), 本实验中  $r_s$  取 28.7  $\mu\text{m}$ ,  $L$  取 200  $\mu\text{m}$ , 利用上式计算可得  $\zeta=1132.6$ , 可以判断液相扩散阻抗可以忽略。

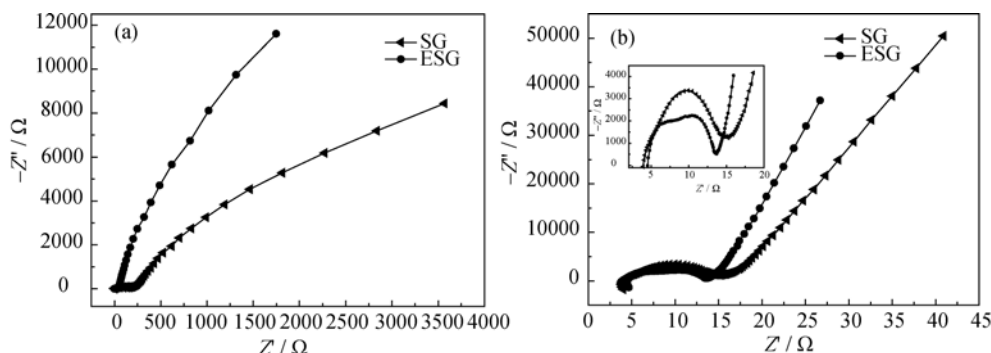


图 8 微扩层鳞片石墨(ESG)和原料石墨(SG)负极的电化学阻抗谱

Fig. 8 Electrochemical impedance spectra of spherical graphite anode before (SG) and after (ESG) mild expansion treatment (a) open circuit voltage, (b) 0.5 V

此外, 本实验中样品 SG 和 ESG 的平均粒径  $D_{50}$  相当, 但微扩层球形石墨的微晶尺寸  $L_c$ 、 $L_a$  相比球形石墨原料更小, 这相当于减小了  $\text{Li}^+$  在石墨层间扩散的距离。因此, 认为微扩层处理后石墨负极材料的倍率性能提高有以下几方面的原因: (1) 与石墨原料相比, 微扩层球形石墨的微晶尺寸  $L_c$ 、 $L_a$  减小, 可缩短  $\text{Li}^+$  在石墨层间扩散的距离; (2) 石墨的平均层间距  $d_{002}$  值增大, 这有利于  $\text{Li}^+$  从石墨层间脱嵌, 提高脱锂反应的可逆性, 这可能是由于嵌锂反应的活化能得到了降低; (3) 与球形石墨负极相比, 微扩层球形石墨负极的导电性能较好; (4) 微扩层球形石墨负极表面的 SEI 膜厚度较球形石墨更薄, 可减小  $\text{Li}^+$  穿越 SEI 膜的阻抗。

### 3 结论

1) 采用有机酸作插层剂对球形石墨进行微扩层处理, 石墨颗粒的球形状态未被破坏, 平均层间距  $d_{002}$  略有增大, 平均晶粒尺寸  $L_c$ 、 $L_a$  减小, 颗粒的表面更光滑, 振实密度略有减小;

2) 微扩层处理后, 石墨负极材料的首次库伦效率从 91.6% 增加至 92.7%, 可逆容量从 345.5 mAh/g 提高至 379.8 mAh/g, 循环寿命和倍率放电性能得到了有效改善;

3) 微扩层石墨的嵌锂电位略有提高, 锂离子较容易从石墨层间脱出, 是由于石墨的平均层间距轻微增大, 石墨脱锂反应的活化能得到降低所致。

#### 参考文献:

- [1] Roberto Tossici, Mario Berrettoni, Roberto Marassi, *et al.* Lithium-ion Rechargeable Battery with Carbon-based Anode. American Patent, US6087043-A, 2000.07.11.
- [2] Jang Borz, Zhamu Aruna, Shi Jinjun, *et al.* Carbon Anode Compositions for Lithium-ion Batteries. American Patent, US20070893398, 2009.02.19.
- [3] Jang Borz, Zhamu Aruna. Process for Producing Carbon Anode Compositions for Lithium Ion Batteries. American Patent, US20070906984, 2009.04.09.
- [4] ZOU Lin, KANG Fei-Yu, ZHENG Yong-Ping, *et al.* Modified natural flake graphite with high cycle performance as anode material in lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2009, **54**(15): 3930–3934.
- [5] ZOU Lin, KANG Fei-Yu, LI Xin-Lu, *et al.* Investigations on the modified natural graphite as anode materials in lithium ion battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, **69**(5/6): 1265–1271.
- [6] YANG Shao-Bin, FEI Xiao-Fei, JIANG Na. Influences of increasing interlayer space on the properties of lithium storage of natural graphite. *Acta Chimica Sinica*, 2009, **67**(17): 1995–2000.
- [7] JIAN Zhi-Min, LIU Hong-Bo, KUANG Jia-Cai, *et al.* Natural flake graphite modified by mild oxidation and carbon coating treatment as anode material for lithium ion batteries. *Procedia Engineering*, 2012, **27**: 55–62.
- [8] JIAN Zhi-Min, LIU Hong-Bo, HE Yue-De, *et al.* Influences of mild oxidation treatment on the structure and electrochemical behavior of spherical graphite. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(2): 151–156.
- [9] Wang Hong-Yu, Tatsuo Umeno, Koutarou Mizuma, *et al.* Highly conductive bridges between graphite spheres to improve the cycle performance of a graphite anode in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2008, **175**(1): 886–890.
- [10] Zaghib K, Song X, Guerfia A, *et al.* Effect of particle morphology on lithium intercalation rates in natural graphite. *Journal of Power Sources*, 2003, **124**(1): 505–512.
- [11] Buqa H, Dietrich G, Michael H, *et al.* High rate capacity of graphite negative electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, **152**(2): A474–A481.
- [12] Mark W Verbrugge, Brian J Koch. Electrochemistry of intercalation materials: charge-transfer reaction and intercalate diffusion in porous electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, **146**(3): 833–839.