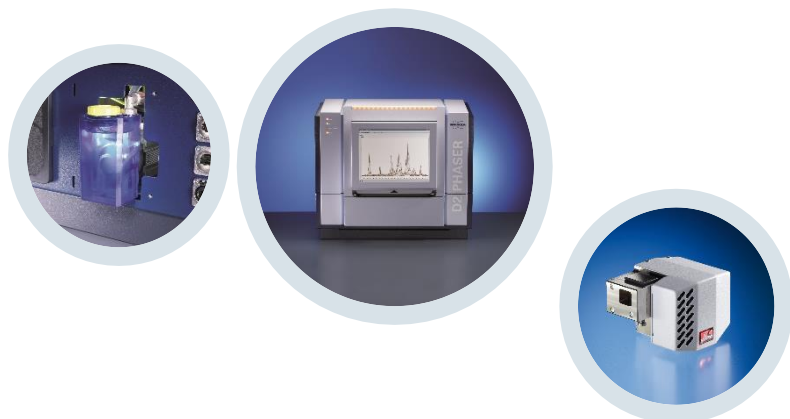




## XRD应用报告

### 石墨化度分析

D2 PHASER是一台桌面式X射线衍射仪。广泛应用于研究和质量控制。它操作简单，使用方便。配备了林克斯阵列探测器的D2衍射仪是目前市场上速度最快，精度最高的桌面衍射仪系统。本报告介绍了D2衍射仪在石墨材料中的应用。

石墨及其复合材料具有高温下不熔融、导电导热性能好以及化学稳定性优异等特点，广泛地应用于冶金、化工、航空航天等行业。特别是近年来锂电池的快速发展，进一步加大了石墨材料的需求。石墨的质量其对电池的性能有很大影响。工业上常将碳原料经过煅烧、

破碎、焙烧、高温石墨化处理来获取高性能人造石墨材料。所谓石墨化度，即碳原子形成密排六方石墨晶体结构的程度，其晶格尺寸愈接近理想石墨的点阵参数，石墨化度就愈高。那么，碳晶体的晶胞参数可直接用来表征其石墨化度。XRD法利用石墨的晶格常数计算石墨化度 $G^{[1]}$ ：

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

式中：0.3440为完全非石墨化炭的(002)晶面间距，nm；0.3354为理想石墨晶体的(002)晶面间距，nm。 $d_{002}$ 为实际石墨试样(002)晶面间距，nm。

表1 实验条件

| D2 PHASER, LYNXEYE探测器                                          |
|----------------------------------------------------------------|
| Cu靶（30kV, 10mA）, Ni滤波片                                         |
| 连续扫描：2Theta（24° -29°）<br>步长：0.02°<br>计数时间：0.2秒/步<br>扫描时间：大约60秒 |
| 2.5° 索拉狭缝，1mm发散狭缝                                              |
| LYNXEYE探测器开口：4.5°（2Theta）                                      |
| 样品架：微槽零背景样品架                                                   |

数据采集在布鲁克D2 Phaser衍射仪上完成，具体实验条件见表1。由于非晶碳向石墨碳转变的过程中，晶面间距 $d_{002}$ 变化很小。为了准确的确定 $d_{002}$ 值或(002)峰的峰位，需要在样品中加入内标以校准。本文根据QJ2507-93<sup>[2]</sup>规

范，用硅作为内标物，加入待测石墨样品中，在玛瑙研钵中混合研磨均匀。

图1 给出了典型的石墨(002)峰和Si(111)峰的衍射图谱(黑线)。数据处理步骤如下：a.用布鲁克物相分析软件DIFFRAC.EVA，将图1中的衍射数据进行扣除Ka2处理(红线)。b. 在处理后的数据中对石墨(002)峰和Si(111)峰求积分以确定两衍射峰的重心峰位。c. 据Si(111)峰的理论位置  $2\theta=28.443^\circ$ ，校准石墨 (002) 衍射峰。利用准确的(002)峰位及布拉格公式算出的 $d_{002}$ 值代入公式计算石墨化度。本例中最终石墨化度G=94.2%。

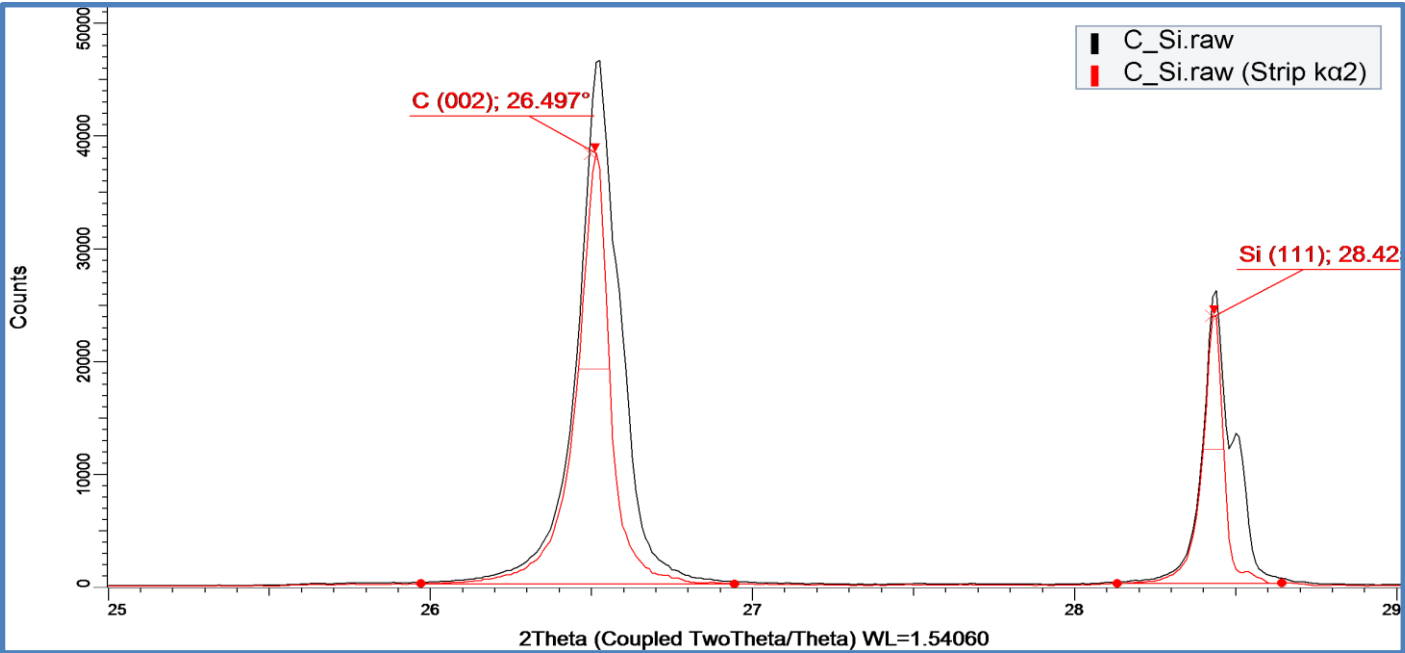


图1 加入Si内标的石墨XRD图谱（黑线），红线是扣除Ka2后的图谱。

有时分析石墨化度会发现，石墨(002)衍射峰峰形对称性很差，如图2，这是由于样品中可能含有多种不同石墨化度的组分存在(当然，也可能是由于非晶碳或无定形碳的存在。由于非晶碳不是石墨，这种情况不在本文考虑范围)。这时无法简单的用一个峰位来计算石墨化度。对这种峰形明显不对称的情况，需要对衍射峰进行分峰处理，得到各个子峰的峰位和积分强度值，如图2所示。分别计算各子峰的石墨化度，再利用各子峰的积分强度为权重，归一化样品的石墨化度。图2中，考虑两种不同石墨化程度的石墨，利用布鲁克TOPAS全谱分析软件，对两个石墨峰和硅标进行峰形拟合，结合TOPAS零点修正功能，直接得到两种石墨的 $d_{002}$ 及相应的积分面积，具体结果见表2。根据上述方法及石墨化度公式，得到此样品的石墨化度 $G=79.3\%$ 。

表2 TOPAS峰行拟合结果

| 序号 | $2\theta(^{\circ})$ | $d_{002}(\text{nm})$ | 积分面积   |
|----|---------------------|----------------------|--------|
| 1  | 26.25               | 0.3392               | 82.04  |
| 2  | 26.52               | 0.3358               | 123.72 |

综上所述，XRD是一种快速有效的石墨化度测试手段。结合布鲁克EVA和TOPAS软件，D2 PHASER衍射仪可实现不同种类石墨的石墨化度分析。

Reference

1 Frank lin R E. The structure of graphitic carbons. Acta crystallographica, 1951, 4, 253.  
2 QJ2507- 93, 碳素材料微观结构参数测定方法.

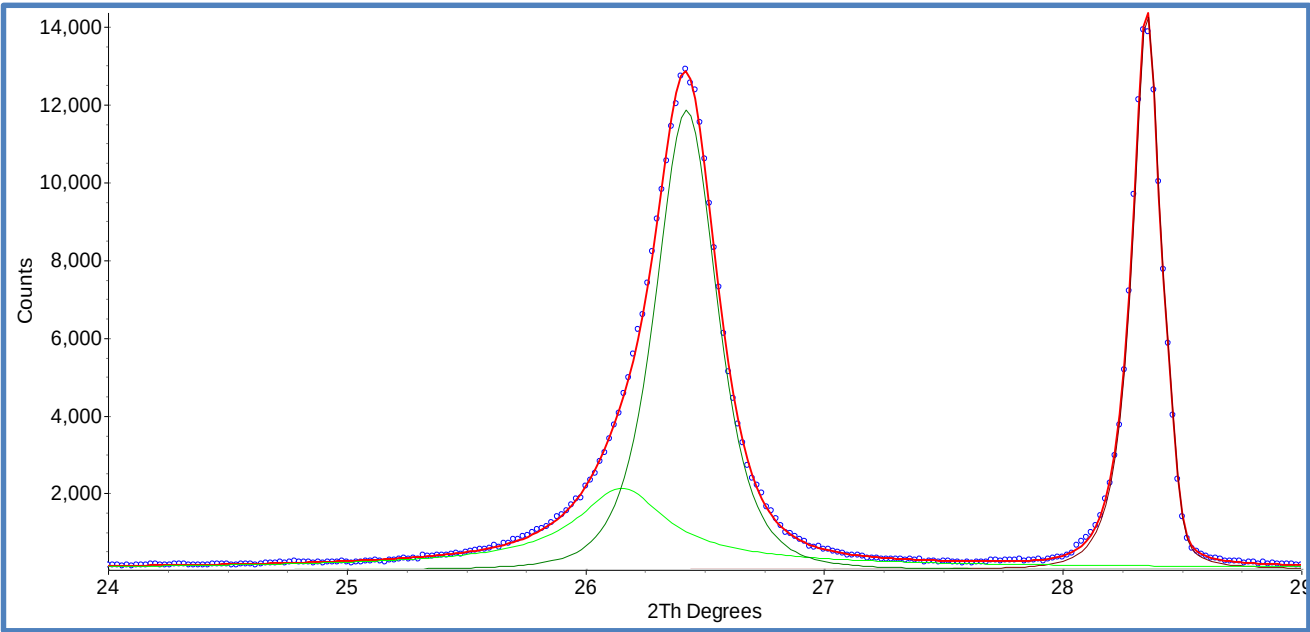


图2 石墨实验（蓝色数据点）及TOPAS分峰拟合图谱（红色：拟合图谱，两绿色为单峰拟合结果）