

## 小鳞片膨胀石墨的制备及电化学性能

李飞<sup>1</sup>, 高伦<sup>1</sup>, 彭成龙<sup>1</sup>, 沈毅<sup>1</sup>, 黄焱球<sup>1</sup>, 李珍<sup>1</sup>, 叶厚理<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074;

2. 福建省闽北地质大队, 福建 南平 354000)

**摘要:** 本文以邵武科踏小鳞片高纯石墨为原料, 采用双氧水为氧化剂, 浓硫酸为插层剂制备可膨胀石墨, 经过微波膨化得到膨胀石墨。系统研究了双氧水和浓硫酸用量对膨胀石墨的表面形貌、膨胀容积和比表面积的影响。研究发现, 膨胀石墨保留了天然小鳞片石墨的结构特征, 呈蠕虫状表面形貌, 膨胀石墨的膨胀容积最高可达 291.39 mL/g, 比表面积达 55.62 m<sup>2</sup>/g。以小鳞片膨胀石墨为锂离子电池负极材料组装纽扣电池并对其电化学性能进行了检测, 表现出较好的脱/嵌锂容量和良好的循环性能。

**关键词:** 膨胀石墨; 化学氧化; 膨胀容积; 比表面积;

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.028

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)02-0154-04

作为一种新型功能性碳素材料, 膨胀石墨(EG)是由优质天然鳞片石墨经强酸和强氧化剂插层处理、高温膨化得到的一种疏松多孔的蠕虫状物质<sup>[1-2]</sup>。EG除了具备天然石墨本身的耐冷热、耐腐蚀、自润滑等优良性能以外, 还具有天然石墨所没有的柔软、压缩回弹性、吸附性、生态环境协调性、生物相容性、耐辐射性等特性<sup>[3-4]</sup>。目前, 膨胀石墨被广泛应用于化工、生物医药、催化、储能、环境保护、国防科技等多个领域, 需求量巨大, 是材料领域的研究热点<sup>[5-6]</sup>。本文以福建邵武科踏高纯石墨有限公司生产的小鳞片高纯石墨为原料, 采用化学氧化法制备石墨层间化合物, 然后利用微波对其进行膨化制备蠕虫状膨胀石墨, 系统研究了双氧水和浓硫酸用量对膨胀石墨的膨胀容积和比表面积的影响, 并对这种小鳞片膨胀石墨应用于锂离子电池负极材料的电化学性能进行了初步探讨。

## 1 膨胀石墨的制备

### 1.1 实验步骤

取 10 g 高纯石墨倒入烧杯中, 用量筒量取一定量 98% 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 超声 0.5 h 后置于恒温数显水浴锅中, 60℃ 保温一定时间; 然后将反应后的产物与溶液分离, 抽滤、水洗至中性, 60℃ 干燥 12 h, 得到可膨胀石墨。称取一定量的可膨胀石墨置于烧杯中, 并使其均匀平铺在烧杯底部, 然后放入微波炉, 对可膨胀石墨进行膨化得到膨胀石墨。在水浴温度和时间一定的条件下, 改变氧化剂双氧水用量和插层剂浓硫酸用量制备膨胀石墨样品。

### 1.2 材料表征方法

根据《GB/T 10698—1989》, 用电子天平和 100 mL 量筒分别计算膨胀后石墨的质量  $m$  和体积  $V$ , 根据公式膨胀容积= $V/m$  计算。晶体结构采用 D8 Advanced 型 X 射线衍射仪进行表征。膨胀石墨的表面形貌结构采用 SU8010 场发射扫描电子显微镜进行观察。采用 ASAP 2020 型比表面积分析仪, 利用低温氮吸附法对膨胀石墨的 BET 比表面

收稿日期: 2021-04-25

基金项目: 黑龙江省科技项目“黑龙江东部石墨矿质量分类分级及高效利用评价”

作者简介: 李飞(1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为矿物的深加工及应用。

通信作者: 李珍(1963-), 女, 博士, 教授, 研究方向为矿物的深加工及应用。

积进行检测。

### 1.3 电池组装及电化学性能测试

将研磨好的负极材料按照膨胀石墨:乙炔黑:海藻酸钠=7:2:1 的比例搅拌混合研磨,均匀刮涂在洁净的铜箔上面,在烘箱中 80℃ 保温 24 h,自然冷却至室温。之后将烘干的铜箔放到直径为 12 mm 的冲压机上冲片,将电池片放入手套箱中制备成电池,依次放入电极片、隔膜、锂片、泡沫镍,隔膜两面滴入适量的电解液,制作纽扣电池,采用 CHI600E 电化学工作站和 CT2001A 蓝电系统对纽扣电池的电化学性能进行检测。

## 2 结果与分析

### 2.1 物相分析

对小鳞片高纯石墨、可膨胀石墨和膨胀石墨进行了 XRD 分析,分析石墨膨胀前后晶体结构的变化,结果见图 1。由图 1 可知,小鳞片高纯石墨的特征衍射峰  $2\theta=26.680^\circ$ ,面间距  $d=3.3385\text{\AA}$ ,半高宽  $\text{FWHM}=0.2^\circ$ ,特征衍射峰强度高,说明石墨的结晶度高。可膨胀石墨的特征衍射峰  $2\theta=25.213^\circ$ ,面间距  $d=3.5294\text{\AA}$ ,半高宽  $\text{FWHM}=0.434^\circ$ ,与高纯石墨相比,衍射峰宽化,衍射强度降低,这说明氧化和插层过程,石墨层间距增大,结晶程度降低,缺陷有所增加<sup>[7]</sup>。而膨胀石墨的特征峰衍射峰强度与可膨胀石墨相比大幅度下降,说明在微波膨化过程中,石墨的结晶度下降,缺陷进一步增多<sup>[8]</sup>,但是膨胀石墨仍然保留了石墨的结构特征。

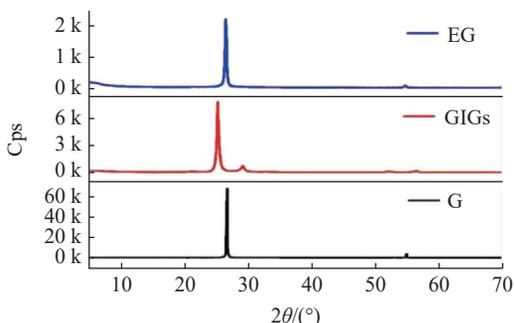


图 1 石墨、可膨胀石墨和膨胀石墨的 XRD  
Fig.1 XRD of small flake graphite, expandable graphite

### 2.2 双氧水用量的影响

固定浓硫酸的用量为 36 mL,改变双氧水用量,以 2 mL 为变化梯度探讨氧化剂双氧水用量对膨胀石墨膨胀容积的影响,结果见图 2。随着氧化

剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量增加,膨胀容积先增加出现峰值后减小。对于层状材料插层要满足两个基本条件,即克服层间相互作用以及溶剂对表面良好的润湿能力。氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以提供化学上的超电位,促进插层剂扩散到层间。在插层过程中,作为氧化剂的  $\text{H}_2\text{O}_2$  提供的能量能使  $\text{H}_2\text{SO}_4$  插层进入石墨层间。氧化剂不足,插层进入石墨层间的硫酸也随之变小,插层效果不佳。所以氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  提供的额外能量对于石墨插层来说,有着重要意义。当氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量在 6 mL 时达到较佳的氧化效果。

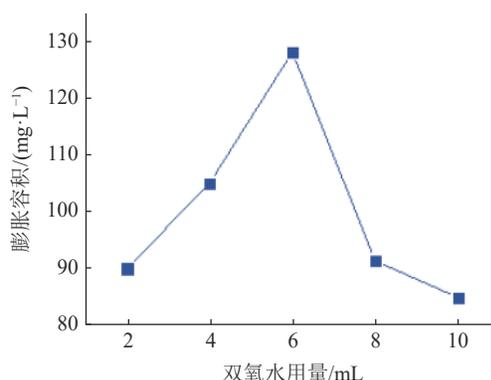


图 2 不同双氧水用量膨胀石墨膨胀容积

Fig.2 A comparison of the expansion volume of expanded graphite under different hydrogen peroxide dosing

### 2.3 浓硫酸用量的影响

固定氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量为 6 mL,改变插层剂浓硫酸的用量,以 12 mL 为梯度,探讨插层剂对膨胀石墨膨胀容积和 BET 比表面积的影响,结果见图 3 和图 4。随着插层剂浓硫酸的用量增加,膨胀容积先增加出现峰值后减小。在插层过程中,层间打开,随着浓硫酸用量增多,插层进去的分子及离子使得膨胀倍率出现较大变化,但随着浓硫酸的持续增多,插层效果达到最大化从而出现过度插层的现象,浓硫酸的量在 96 mL 较为合适,此时膨胀石墨的膨胀容积最高可达 291.39 mL/g。从图 4 可看出,当浓硫酸用量为 96 mL 时,膨胀石墨的比表面积最大,达到 55.62  $\text{m}^2/\text{g}$ ,这与膨胀容积的结果相符。

### 2.4 SEM 分析

图 5 为不同浓硫酸用量下的膨胀石墨的 SEM 图。由图 5 (a~c) 可知,通过插层处理后得到的膨胀石墨,其表面均变得粗糙褶皱,有一定程度的破碎。由图 5(d-i) 可知,当浓硫酸用量

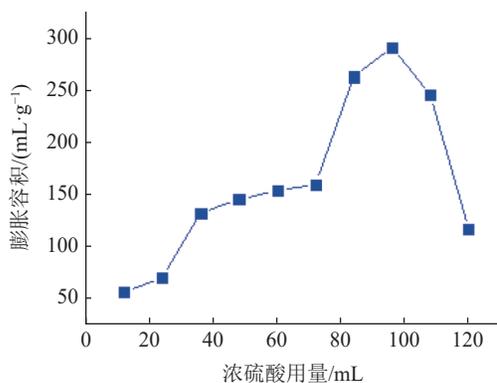


图3 不同浓硫酸用量膨胀石墨的膨胀容积  
Fig.3 A comparison of the expansion volume of expanded graphite under different H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

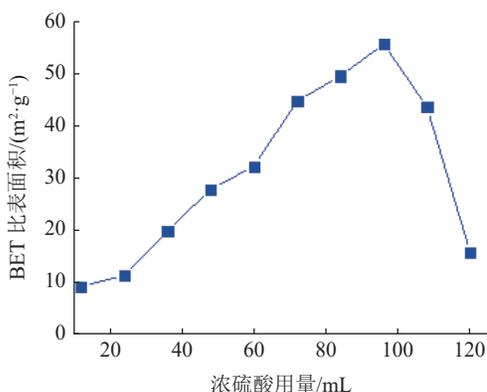
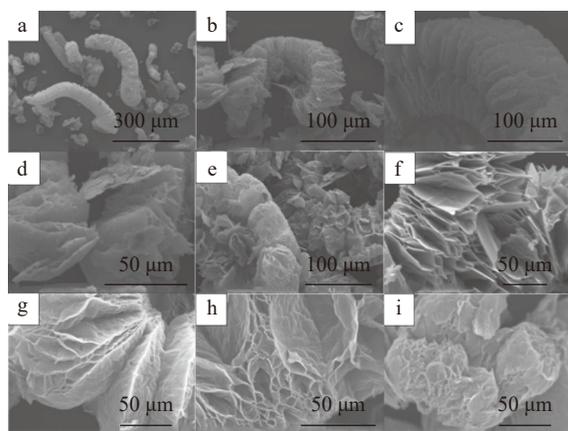


图4 不同浓硫酸用量膨胀石墨的 BET 比表面积  
Fig.4 A comparison of the BET value of expanded graphite under different H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



(a) 12 mL (b) 24 mL (c) 36 mL(d) 48 mL(e) 60 mL  
(f) 72 mL (g) 84 mL (h) 96 mL (i) 108 mL

图5 不同浓硫酸用量下膨胀石墨的 SEM  
Fig.5 SEM images of expanded graphite with different amount of concentrated sulfuric acid

为 72 mL 时，石墨片层被打开的较为充分，当浓硫酸用量为 96 mL 时，片层间距出现明显的扩张，即可膨胀石墨在经过微波膨化过程变成蠕虫

状膨胀石墨，在浓硫酸用量为 96 mL 时的插层效果最好。当浓硫酸用量为 72 mL 时石墨的缠绕空间较小，一级孔小，当浓硫酸用量为 96 mL 时石墨缠绕空间最大，一级、二级孔最大，孔隙发达，膨胀更为充分，这与膨胀容积和 BET 比表面积检测结果相吻合。

### 2.5 电化学性能分析

对扣式锂离子电池进行电池循环性能测试，其循环稳定性见图 6。由图 6 可知，小鳞片膨胀石墨表现出较好的脱/嵌锂容量和良好的循环性能，在 100 mA/g 的电流密度下，首次可逆比容量达到 430 mAh/g，在循环 100 次后，比容量仍能维持在 382 mAh/g，容量保持率高于 88.84%，是一种具有很好应用前景的储锂负极材料。后期库伦效率高是由于，在充/放电过程中，膨胀石墨的体积膨胀以及晶体结构破坏明显减弱。另外，在循环之初，库伦效率较低，不可逆容量较大，这是由于在循环初期，无定型结构膨胀石墨的表面固体电解质界面膜（SEI 膜）不稳定，需要经过反复破坏和生成，经过长时间循环后 SEI 膜才趋于稳定。

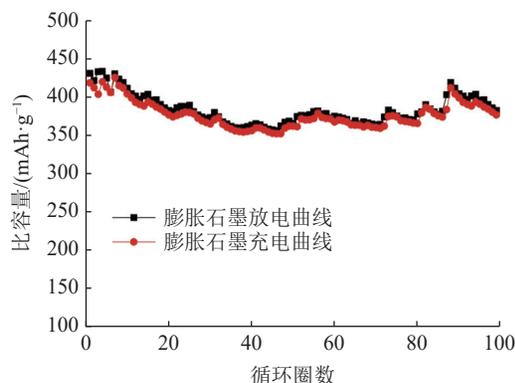


图6 膨胀石墨的循环稳定性  
Fig.6 Cyclic stability diagram of expanded graphite

## 3 结论

采用氧化剂双氧水和插层剂浓硫酸体系制备膨胀石墨，双氧水和浓硫酸的用量对膨胀石墨的膨胀容积及 BET 比表面积有较大影响，双氧水用量为 6 mL，浓硫酸用量为 96 mL 时，最大膨胀容积可达到 291.39 mL/g，比表面积 55.62 m<sup>2</sup>/g。小鳞片膨胀石墨表现出较好的脱/嵌锂容量和良好的循环性能，是一种具有广阔应用潜力的锂电池负极材料。

## 参考文献：

- [1] 陈伟, 舒世立, 贾献峰, 等.  $H_2SO_4/HNO_3$  混酸和高铁酸钾体系制备膨胀石墨[J]. 化学通报, 2019, 82(12):68-72.  
CHEN W, SHU S L, JIA X F, et al. Preparation of expanded graphite by  $H_2SO_4/HNO_3$  and potassium ferrate system[J]. Chemistry, 2019, 82(12):68-72.
- [2] 高志勇, 张晚佳. 膨胀石墨的制备方法及应用研究进展[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2018, 35(6):19-25.  
GAO Z Y, ZHANG W J. Preparation and application of expanded graphite: A review[J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences), 2018, 35(6):19-25.
- [3] 赵文丽, 鲍泽威, 黄卫星, 等. 膨胀石墨压块的制备及其导热性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(6):1855-1860.  
ZHAO W L, BAO Z W, HUANG W X, et al. Preparation and thermal conduction performance of expanded graphite compacts[J]. Bulletin of Chinese Ceramic Society, 2019, 38(6):1855-1860.
- [4] 侯波, 孙红娟, 彭同江, 等. 低温加热快速制备膨胀石墨[J]. 新型炭材料, 2020, 35(3):87-93.  
HOU B, SUN H J, PENG T J, et al. Rapid preparation of expanded graphite at low temperature[J]. New Carbon Materials, 2020, 35(3):87-93.
- [5] 陈凤林, 王庆平, 汪奇鹏, 等. 石墨/铝基复合材料存在的问题及解决措施[J]. 安徽化工, 2019, 45(1): 11-14.  
CHEN F L, WANG Q P, WANG Q P, et al. Problems and solutions in graphite/aluminum matrix composites [J]. Anhui Chemical Industry. 2019, 45(1): 11-14.
- [6] 孙红娟. 膨胀石墨和三维石墨烯[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(2): 186.  
SUN H J. Expanded graphite and three dimensional graphene [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry. 2020, 39(2): 186.
- [7] 张迎新, 王怡飞, 李成林. 逐步插层法制备矿用可膨胀石墨的实验研究[J]. 黑龙江科技大学学报, 2019, 29(4): 419-423.  
ZHANG Y X, WANG Y F, LI C L. Experimental research on preparation of expansible graphite for mineral using step interpolation method [J]. Journal of Heilongjiang University of Science & Technology. 2019, 29(4): 419-423.
- [8] 赖奇, 刘国钦, 李玉峰. 膨胀石墨的尺寸效应及对细鳞片石墨的影响[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(3):435-438.  
LAI Q, LIU G Q, LI Y F. Size effect of exfoliated graphite on fine flake graphite[J]. Material Science & Technology, 2008, 16(3):435-438.

## Preparation and Electrochemical Properties of Small Flake Expanded Graphite

Li Fei<sup>1</sup>, Gao Lun<sup>1</sup>, Peng Chenglong<sup>1</sup>, Shen Yi<sup>1</sup>, Huang Yanqiu<sup>1</sup>, Li Zhen<sup>1</sup>, Ye Houli<sup>2</sup>  
(1.School of Materials and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei, China;  
2.Minbei Geological Brigade, Nanping, Fujian, China)

**Abstract:** In this paper, expanded graphite was prepared by chemical oxidation system with hydrogen peroxide as oxidant and concentrated sulfuric acid as intercalation agent. Expanded graphite was obtained by microwave expansion. The effects of the amount of hydrogen peroxide and concentrated sulfuric acid on the morphology and specific surface area of expanded graphite were systematically studied. It was found that the expanded graphite retained the structural characteristics of natural small flake graphite and had wormlike surface morphology, The maximum expansion volume was 291.39 ml/g and the specific surface area was 55.62 m<sup>2</sup>/g. Small flake expanded graphite was used as anode material of lithium ion battery to assemble button battery and its electrochemical performance was tested which showed good lithium removal/intercalation capacity and good cycling performance.

**Keywords:** Expanded graphite; Chemical oxidation; Expansion volume; Specific surface area; Anode material