

内蒙古某微细鳞片石墨制备锂离子电池负极材料的研究^①

张宇^{1,2}, 邱杨率^{1,2}, 张凌燕^{1,2}, 梁文博^{1,2}, 毛振飞^{1,2}

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 采用QCJ气流涡旋微粉机对内蒙古某 D_{50} 为40.3 μm 的微细鳞片石墨进行球形化试验, 得到 D_{50} 分别为16.42 μm 和11.68 μm 的2种球形化产品, 对应的振实密度由原始的0.46 g/cm^3 分别提高到0.95 g/cm^3 和0.80 g/cm^3 , 总成球率50.48%。采用混酸法将该球形产品提纯至固定碳含量99.95%与99.97%, 随后进行电化学性能测试, 产品负极材料首次放电容量分别为366.60 mAh/g 和364.30 mAh/g , 首次充放电效率分别为93.40%和92.32%; 在0.1C电流下, 经过30次充放电循环后, 容量保持率均在99%以上。

关键词: 锂离子电池; 鳞片石墨; 球形化; 负极材料; 混酸法提纯; 电化学测试

中图分类号: TM912

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.032

文章编号: 0253-6099(2023)04-0147-07

Preparation of Anode Material with Fine Flake Graphite from Inner Mongolia

ZHANG Yu^{1,2}, QIU Yangshuai^{1,2}, ZHANG Lingyan^{1,2}, LIANG Wenbo^{1,2}, MAO Zhenfei^{1,2}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China; 2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: A kind of flake graphite with grain size D_{50} of 40.3 μm from Inner Mongolia was taken in a spherification test by adopting a QCJ vortex micropulverizer, and two kinds of spherical products with D_{50} of 16.42 μm and 11.68 μm respectively were obtained, of which the corresponding tapped density increased from 0.46 g/cm^3 to 0.95 g/cm^3 and 0.80 g/cm^3 respectively, presenting a total spherification rate of 50.48%. The spherical products were purified with mixed acid, with the fixed carbon content therein up to 99.95% and 99.97% respectively, and then the electrochemical performance of the products was tested. The anode material with those two products delivered initial discharge specific capacities of 366.60 mAh/g and 364.30 mAh/g , respectively, and presented initial charge-discharge efficiency of 93.40% and 92.32%, respectively. It is shown that the capacity retention rate can exceed 99% after 30 cycles at 0.1C current.

Key words: Li-ion battery; flake graphite; spherification; anode material; purification with mixed acid; electrochemical test

随着便携式设备、新能源汽车和电子等产业的快速发展, 锂电池市场需求量持续增加^[1]。天然石墨因资源丰富、价格低廉等优点, 成为锂离子电池的主要负极材料^[2]。天然石墨虽然在负极材料的应用中占比较高, 但自身存在各向异性、石墨层易剥离与不可逆容量大等问题, 影响天然石墨在锂电池负极中的应用^[3-4]。有研究表明, 天然石墨粒度分布、微观形貌和晶体结构等性质是影响负极材料电化学性能的主要因素^[5-7]。球形石墨具有比表面积小、粒度可控、充放电

容量高、循环寿命长、环境友好等优点, 是锂离子电池较为理想的负极材料^[8]。因此天然石墨应用于锂电池负极时, 需要经过球形化处理。

天然石墨球形化原料以天然鳞片石墨为主, 原料固定碳含量越高、鳞片粒径越大, 成球率越高。考虑到经济效益, 工业上一般选取固定碳含量95%左右、粒度范围45~150 μm 的天然鳞片石墨进行球形化处理, 球形化后经提纯工艺使固定碳含量提高到负极材料制备标准。以微细鳞片石墨制备负极材料的

① 收稿日期: 2023-02-13

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1909604, 2021YFC2902902)

作者简介: 张宇(1997—), 男, 山东菏泽人, 硕士研究生, 主要研究方向为非金属矿选矿提纯及深加工。

通信作者: 邱杨率(1987—), 男, 湖北汉川人, 博士, 讲师, 主要研究方向为非金属矿选矿、非金属矿深加工与矿物材料、天然石墨功能材料。

研究较少,致使细鳞片石墨未能得到充分利用。本文以 $D_{50}=40.3\ \mu\text{m}$ 的细鳞片石墨为原料进行负极材料的制备。

1 实验

1.1 实验原料

采用 $D_{50}=40.3\ \mu\text{m}$ 的内蒙古某微细鳞片石墨为原料进行石墨负极材料的制备。为了解原料的矿物组成、杂质组分及固定碳含量,确定相应的提纯工艺,对原料进行 XRD、XRF 分析测试,结果分别如图 1 和表 1 所示。由图 1 可知,原料中主要矿物为石墨,杂质矿物主要为高岭石,部分含量较低的杂质矿物未在 XRD 图谱中显示。由表 1 可知,原料中杂质元素主要为 Al、Si、Fe 及少量的 Ca、S 等,固定碳含量较低,为 95.61%,未达到制备负极材料的要求,球形化后需进行提纯处理。

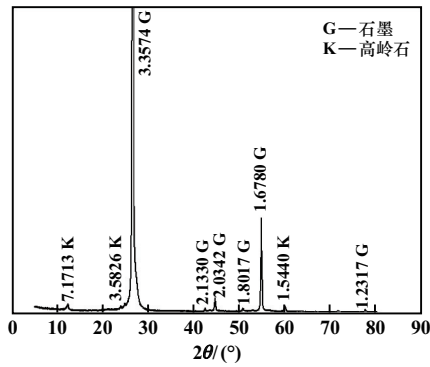


图 1 原料 XRD 测试结果

表 1 原料 XRF 测试结果 (质量分数) %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Cl
0.901	0.747	0.3	0.016	0.015	0.015
K ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂	MgO	烧失量	固定碳
0.012	0.005	0.001	0.01	97.98	95.61

1.2 原料相关物理性质基本评价

天然石墨的粒径分布和微观形貌是影响成球率的关键因素,对原料振实密度与比表面积也会产生一定影响。原料相关物理性质如表 2 所示。由表 2 可知,原料粒度较细、比表面积较大。

表 2 原料相关物理性质

粒径/ μm			振实密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
D_{10}	D_{50}	D_{90}		
9.771	40.30	107.1	0.46	2.8

为确定该原料性质对成球率的影响,对其形貌特

征进行分析,结果如图 2 所示。由图 2 可知,原料鳞片边缘棱角清晰可见,主要为片层结构,鳞片粒径较细、片层较厚、径厚比较小,推测片层厚度增加,整形阶段鳞片边缘不易发生粉碎产生细粒级尾料,有利于鳞片石墨在球形化过程中卷曲成球,提高成球率。

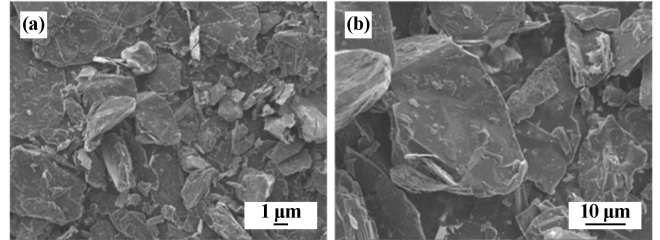


图 2 原料 SEM 图

1.3 球形化实验设备

采用 QCJ-30 和 QCJ-60 气流微粉机对石墨进行球形化整形。QCJ 气流微粉机示意图见图 3,该机是一种立轴反射型粉碎机,能同时完成微粉碎和微粒分选两道加工工序,产品粒度均匀,细度可达 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

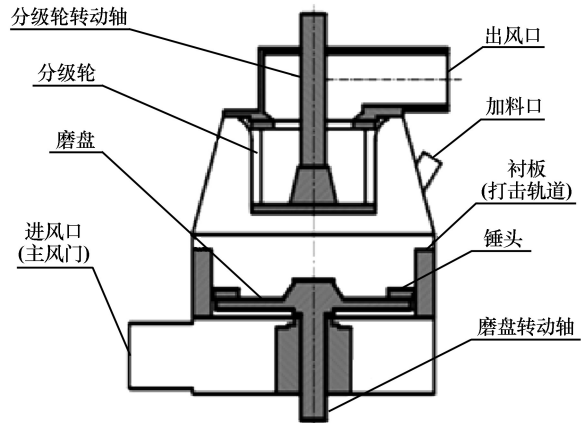


图 3 QCJ 气流微粉机示意图

1.4 材料制备

负极材料制备工艺流程如图 4 所示。采用 QCJ-60 与 QCJ-30 气流微粉机对石墨进行球形化和整形,球形化石墨经提纯、包覆及碳化后组装成扣式电池进行电化学测试。图 5 为天然鳞片石墨球形化原理图,鳞片石墨先经 QCJ-60 气流微粉机粉碎,将鳞片边缘尖锐棱角去除,之后由 QCJ-30 气流微粉机进行整形,层状鳞片石墨在机械作用下卷曲、挤压、密实等,成为类球形颗粒,当产品粒度及振实密度等指标达到球形石墨标准后,经分级机分离至产品仓。

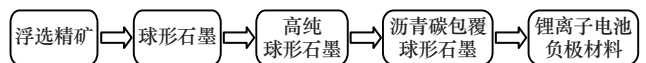


图 4 负极材料制备工艺流程

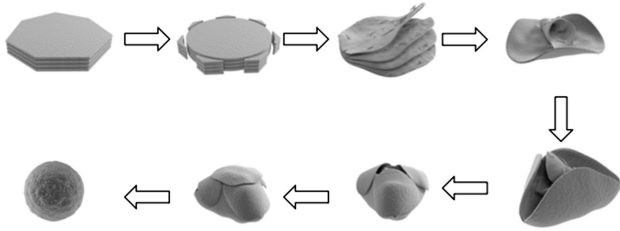


图5 天然鳞片石墨球形化原理

球形石墨采用混合酸法提纯,具体过程如下:分别称取 10 g 不同粒级的产品,加入氢氟酸 10 mL、盐酸 10 mL,搅拌均匀后,放在 40 ℃ 水浴锅中反应 2 h,洗涤至中性,烘干,化验分析。通过对液固比、氢氟酸体积分数、反应温度、反应时间依次进行条件试验,优化提纯条件,在适宜条件下获得高纯球形石墨。

沥青包覆碳化:将 5 g 沥青溶于 130 mL 四氢呋喃溶液中,搅拌至完全溶解;再向该溶液中加入 20 g 高纯球形石墨,放入磁力搅拌器中,80 ℃ 下搅拌 2 h,直至将混合液中四氢呋喃挥发干净;将得到的产物放在 80 ℃ 烘箱中干燥 5 h,即制得经沥青包覆的球形石墨。将包覆后的石墨样品放入 N₂ 保护下的石英管中,通过程序升温至 700 ℃,升温速率 5 ℃/min,在该温度下恒温 4 h,然后冷却至室温,即制得沥青包覆碳化后的球形石墨。

1.5 表征与测试

采用 Batters size9300S 激光粒度分布仪测试产品粒度,采用 BT-301 丹东百特振实密度仪测量产品振实密度,采用 JSM-IT300 扫描电子显微镜观察产品微观形貌,采用美国 FEI Scios 2 HiVac 测试产品 FIB-SEM。

将提纯后球形石墨、黏结剂羟甲基纤维素钠(CMC)和丁苯橡胶(SBR)、导电剂按质量比 94:1.5:2.5:2 在水中充分混合制备成浆料后,均匀涂覆在铜箔上,于 130 ℃ 干燥、辊压。选用锂片作为对电极,Celgard2400 聚丙烯多孔膜作为隔膜,按质量比 1:1:1 混合 LiPF₆ 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)作为电解液,组装成 CR2032 型扣式电池,采用 CT2001A 型 LAND 电池测试系统测试电池充放电性能。整个电池测试在 25 ℃ 室温条件下进行,充放电电流 0.1C,电流 36 mA,截止电压 0.001~3.0 V。

2 结果与讨论

2.1 球形化试验结果

天然石墨球形化需要经过粉碎与整形阶段。天然石墨球形化参数设置见表 3,球形化过程中间产品及最终产品指标见表 4,不同阶段球形化粒度曲线见图 6。

其中产品编号,以“60-2”为例,“60”代表 Q CJ-60 气流微粉机处理,“2”代表第 2 次粉碎。

表3 球形化过程粉碎、整形参数

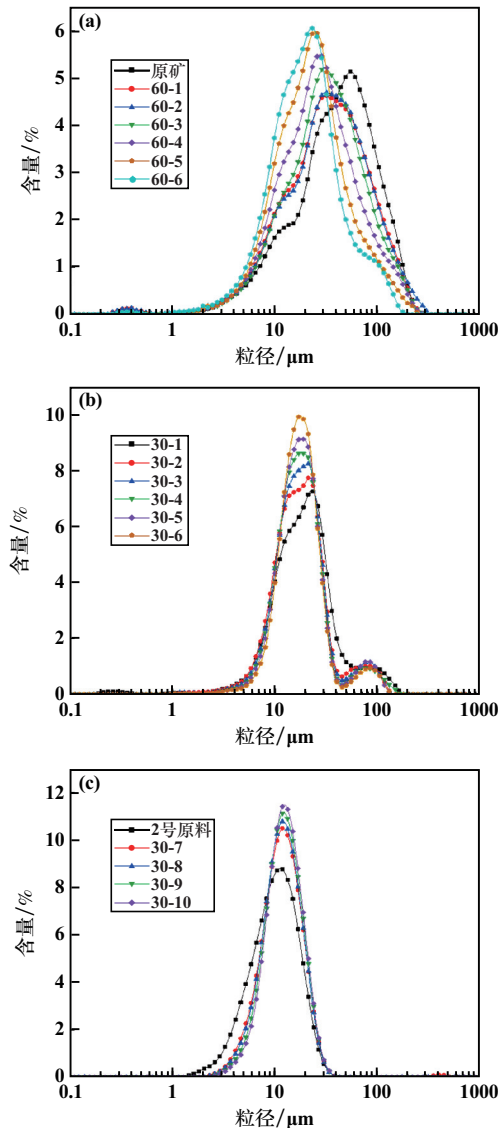
产品编号	转速/(r·min ⁻¹)			风机风量/(m ³ ·min ⁻¹)
	球化轮	内分级轮	外分级轮	
60-1	3 000	2 400		31.88
60-2	3 000	2 400		31.88
60-3	3 000	2 400		31.88
60-4	2 500	2 400		31.88
60-5	2 500	2 400		31.88
60-6	2 500	2 400		31.88
30-1	3 600	2 400	3 200	31.88
30-2	3 600	2 400	3 200	31.88
30-3	3 000	3 200	3 600	31.88
30-4	3 000	3 200	3 600	31.88
30-5	2 500	4 000	4 000	31.88
30-6(大球产品)	2 500	4 000	4 000	31.88
30-7	3 600	2 400	3 200	31.88
30-8	3 600	2 400	3 200	31.88
30-9	3 000	3 200	3 600	31.88
30-10(小球产品)	3 000	3 200	3 600	31.88

表4 球形化过程中间产品及最终产品指标

产品编号	粒径/μm			振实密度/(g·cm ⁻³)	成球率/%
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀		
60-1	8.351	31.59	96.07	0.39	
60-2	8.473	32.15	98.07	0.41	
60-3	9.007	30.08	88.67	0.42	
60-4	8.285	25.44	79.04	0.44	
60-5	7.882	21.68	64.40	0.45	
60-6	7.164	19.09	54.00	0.45	
30-1	7.925	18.08	43.59	0.57	
30-2	8.041	16.41	34.48	0.69	
30-3	8.492	16.55	32.97	0.78	
30-4	8.811	16.39	31.69	0.84	
30-5	9.039	16.45	31.09	0.90	
30-6(大球产品)	9.360	16.42	29.02	0.95	36.28
30-7	5.925	11.08	18.98	0.51	
30-8	6.114	11.14	18.85	0.64	
30-9	6.494	11.46	19.13	0.72	
30-10(小球产品)	6.763	11.68	19.29	0.80	14.20
综合成球率					50.48

粉碎阶段主要将原料粉碎至适宜整形的粒度分布。由表 4 及图 6(a) 可知,随粉碎次数增加,原料粒度曲线向左移动,粒度逐渐减小,粒度分布呈集中趋势,粉碎 6 次后,原料 D₁₀、D₅₀、D₉₀ 分别降至 7.164 μm、19.09 μm、54.00 μm。整形阶段主要将鳞片状石墨卷曲为球形或类球形。由图 6(b) 和图 6(c) 可知,大球整形阶段,随着整形次数增加,D₉₀ 逐渐减小、D₁₀ 增大,粒度曲线略向左偏移,峰值增大,说明整形阶段主要以成球为主,粒度分布更加集中,伴随大粒径鳞片的轻微

粉碎与石墨细粉的分选,振实密度呈增大趋势;小球整形阶段, D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 均缓慢增加,粒度曲线略向右偏移,以2号原料及30-7产品尤为显著,推测2号原料粒度较细,整形时伴随的分级工艺将2号原料中部分细粉分离,使后续石墨粒径整体缓慢增大、振实密度增加。由表4可知,成球率较高,表明增大鳞片厚度有效增加了石墨在成球时的成型效果,提高了成球率。

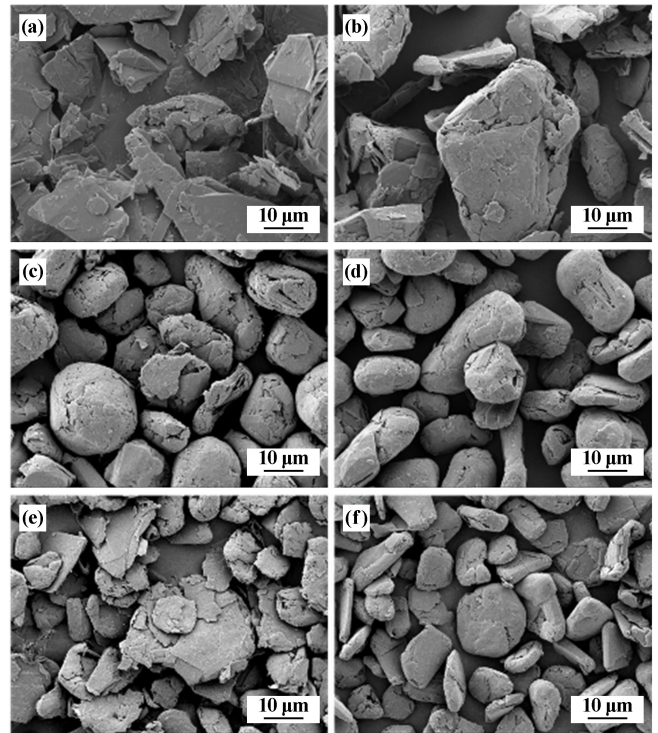


(a) 粉碎阶段; (b) 大球整形阶段; (c) 小球整形阶段

图6 不同阶段球形化粒度曲线

天然鳞片石墨在球形化过程中形貌特征变化如图7所示。由图7可知,粉碎阶段主要通过机器剪切、摩擦等作用去除鳞片棱角,随粉碎次数增加,鳞片边缘逐渐变得圆润、光滑,经过6次粉碎后,鳞片边缘基本不存在尖锐棱角,部分石墨由鳞片状完全变为椭圆形,表明在粉碎过程中存在整形作用,粉碎过程中鳞片断裂面的产生使比表面积呈增大趋势。在整形阶

段,鳞片石墨逐渐卷曲为球形或类球形主核,并吸附细粒径石墨进行密实填充;整形过程中存在分级作用,分离不适宜整形的微细石墨细粉,随着整形次数增加,原料球形化程度增大,球形石墨颗粒更加饱满,整形产生的细粉逐渐被分离,振实密度增大,比表面积降低。



(a) 60-3; (b) 60-6; (c) 30-3; (d) 30-6; (e) 30-8; (f) 30-10

图7 天然石墨球形化过程SEM图

2.2 化学提纯试验

经石墨化验分析知,大球产品固定碳含量95.57%、小球产品固定碳含量95.65%。石墨作为负极材料时固定碳含量要求达到99.95%及以上,因此需对球形石墨进行提纯处理。分析表1~2可知,原料中主要杂质为硅酸盐矿物与氧化矿,易溶于氢氟酸,因此采用混酸法进行提纯试验。

2.2.1 混合酸与石墨液固比试验

分别取石墨大球和小球产品各10g,氢氟酸体积分数50%,温度40℃,反应时间2h,混合酸与石墨液固比对球形石墨固定碳含量的影响如图8所示。随着液固比增加,提纯后石墨产品固定碳含量均先升高后降低。液固比2.5 mL/g时,大球产品固定碳含量达到峰值,为99.91%;液固比2.0 mL/g,小球产品固定碳含量达到峰值,为99.93%。确定大球产品混合酸与石墨液固比2.5 mL/g,小球产品混合酸与石墨液固比2.0 mL/g。

2.2.2 氢氟酸体积分数试验

大球产品混合酸与石墨液固比2.5 mL/g,小球产

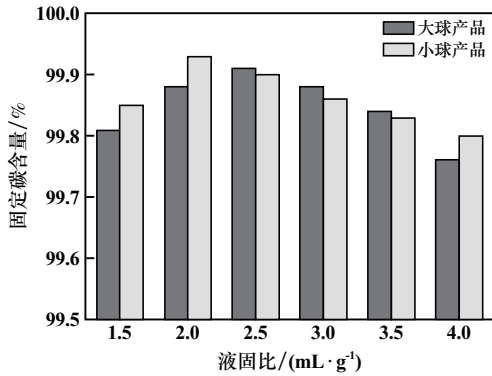


图8 液固比试验结果

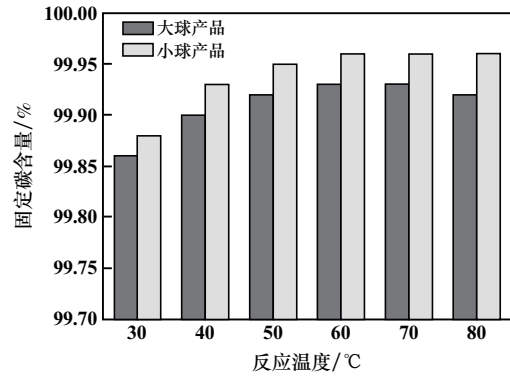


图10 反应温度试验结果

品混合酸与石墨液固比2.0 mL/g,其他条件不变,氢氟酸体积分数对球形石墨固定碳含量的影响见图9。随氢氟酸体积分数增加,提纯后石墨固定碳含量先增大后趋于稳定。氢氟酸体积分数50%时,提纯后大球产品固定碳含量达到99.91%;氢氟酸体积分数40%时,提纯后小球产品固定碳含量达到99.93%。确定大球产品和小球产品氢氟酸体积分数分别为50%和40%。

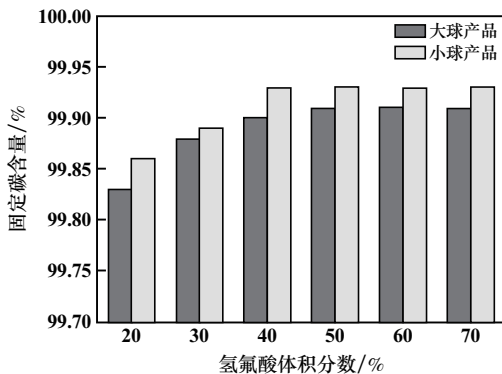


图9 氢氟酸体积分数试验结果

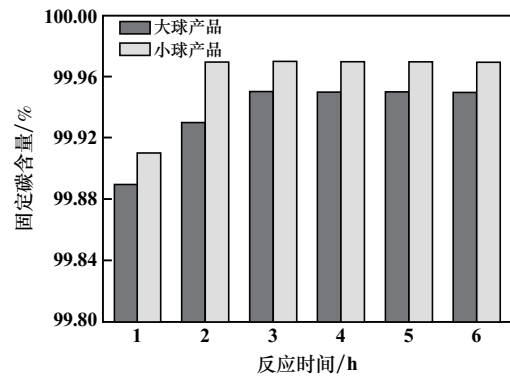


图11 反应时间试验结果

为99.95%;液固比2.0 mg/L、氢氟酸体积分数40%、反应温度60 °C、反应时间2 h时,小球产品提纯后精矿固定碳含量可达99.97%。大、小球产品提纯后精矿均可满足作为负极材料的要求。

2.3 电化学测试

球形石墨表面包覆无定形碳是目前改善石墨负极电化学性能的有效方法之一。包覆碳化可显著改善球形石墨表面形貌特征,提升材料电化学性能。将提纯后高纯球形石墨以沥青为碳源进行包覆、碳化,包覆碳化完成后球形产品SEM与TEM如图12所示。由图12可知,大球产品由层状鳞片石墨卷曲而成,表面较为粗糙,提纯后石墨部分表面存在裂缝及断层,溶剂化锂离子易通过石墨表面缺陷嵌入层间发生反应,造成球形石墨层间膨胀而剥落,进而影响电池容量与使用寿命。大球产品石墨包覆碳化完成后,石墨表面形成一层无定形碳薄膜,修复了球形表面的凹陷及断层,球形表面更为完整、光滑,显著降低了球形石墨产品的比表面积。球形表面包覆层较为均匀完整,大球包覆层厚度50 nm,小球包覆层厚度14 nm,碳包覆层连续性较好。

提纯后的高纯球形石墨产品XRD物相分析结果如图13所示。由图13可知,XRD图谱中未显现杂质矿物衍射峰,表明杂质矿物含量未达到XRD检测最低

2.2.3 反应温度试验

大球产品氢氟酸体积分数50%、小球产品氢氟酸体积分数40%,其他条件不变,反应温度对球形石墨固定碳含量的影响见图10。30~60 °C范围内,混合酸提纯石墨的品位逐步提高。60 °C,大球产品和小球产品固定碳含量分别为99.93%和99.97%。

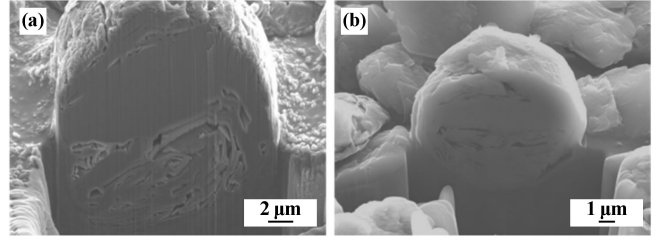
2.2.4 反应时间试验

反应温度60 °C,其他条件不变,反应时间对球形石墨固定碳含量的影响如图11所示。随着反应时间增加,提纯石墨固定碳含量先提高后趋于稳定。大球产品反应3 h时固定碳含量为99.95%,小球产品反应2 h时固定碳含量为99.97%。

2.2.5 小结

液固比2.5 mg/L、氢氟酸体积分数50%、反应温度60 °C、反应时间3 h,大球产品提纯后精矿固定碳含量

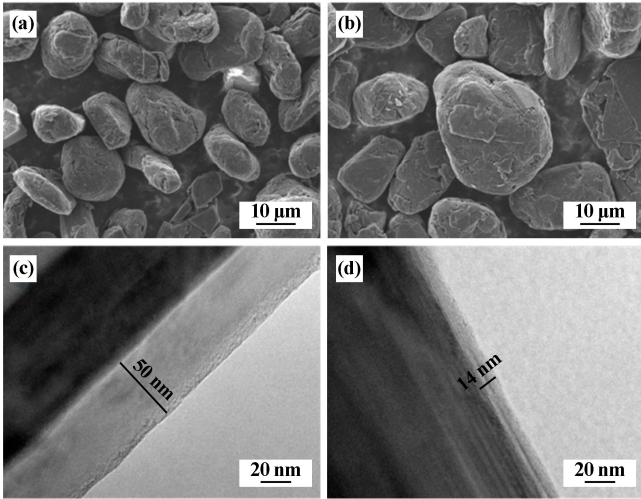
含量要求,大、小球产品经混合酸提纯后纯度较高。将球产品化验后的残渣经混合酸搅拌浸泡,待充分反应后,取反应后液进行 ICP 微量元素测试,结果见表 5。由表 5 可知,经提纯后大、小球石墨杂质元素含量较低,大球产品杂质元素含量高于小球产品,与提纯结果一致。小球产品提纯后固定碳含量较高,因大球产品粒径较大,混合酸溶液不易与包裹在球中的杂质元素发生反应,大球产品提纯较小球困难。



(a) 大球产品; (b) 小球产品

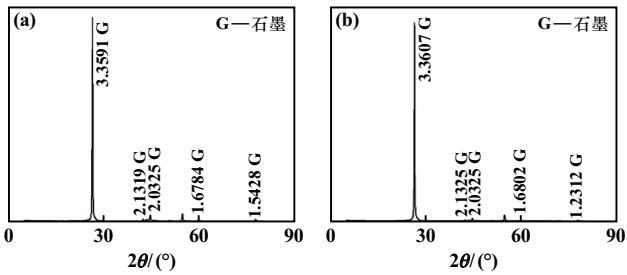
图 14 高纯球形石墨包覆碳化后 FIB 切片 SEM 图

对组装后的 CR2032 型扣式电池进行电化学测试,产品首次充放电性能如图 15 所示,首次充放电容量及库伦效率见表 6,30 次充放电循环散点图见图 16。由图 15 可知,大球石墨负极材料在放电过程中出现了 2 种不同的放电现象:开始放电时,电压迅速从 1.2 V 降至 0.2 V;电压降至 0.2 V 后,出现了长而缓的放电平台,说明负极材料表面 SEI 膜逐渐形成。小球负极材料充放电现象与大球相似,但小球负极材料初始放电电压更高、下降更快。由表 6 可知,大、小球负极首次放电容量与石墨理论放电容量 (372 mAh/g) 较为接近。图 16 显示,大球石墨负极材料在循环中不可逆容量增大,容量保持率随循环次数增加而降低,30 次循环后,容量保持率仍有 99.40%,说明在低循环次数下,大



(a) 大球包覆前 SEM; (b) 大球包覆后 SEM;
(c) 大球包覆碳化 TEM; (d) 小球包覆碳化 TEM

图 12 大球包覆前后 SEM 图及大、小球产品包覆碳化后 TEM 图



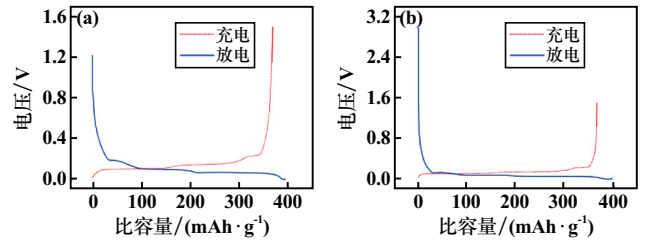
(a) 高纯大球产品; (b) 高纯小球产品

图 13 高纯球形石墨 XRD 图

表 5 球形石墨提纯后杂质元素含量 g/t

样品名称	Al	Ca	Cr	Fe	Na	S	Si	Zn	Co	Cu
小球产品	0.885	17.05	0.275	5.785	2.1	8.5	4.15	0.015	≤0.01	≤0.01
大球产品	2.37	11.11	0.135	6.455	8.695	27.48	8.42	0.075	0.015	0.06

包覆碳化后大小球产品 FIB-SEM 图如图 14 所示。可知球形石墨球体内部由石墨鳞片堆叠、卷曲及压实组成,大、小球产品外貌形状相似,均为类球形颗粒,内部存在未密实裂隙,其中小球产品内部裂隙较多,缺陷较大,对制备的负极材料电化学性能会产生一定影响。

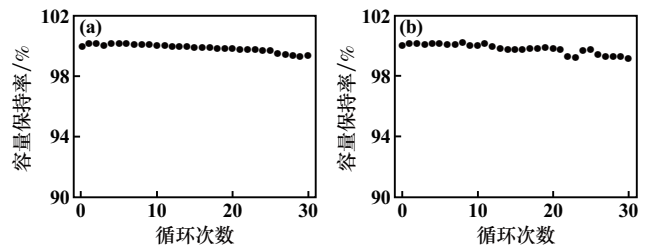


(a) 大球产品; (b) 小球产品

图 15 球形石墨负极材料首次充放电性能

表 6 大小球石墨首次充放电容量及库伦效率

材料类型	充电容量/ (mAh · g ⁻¹)	放电容量/ (mAh · g ⁻¹)	不可逆容量/ (mAh · g ⁻¹)	首次库伦效率/%
大球产品	392.5	366.6	25.9	93.40
小球产品	394.6	364.3	30.3	92.32



(a) 大球产品; (b) 小球产品

图 16 球形石墨负极材料 30 次充放电循环散点图

球负极材料容量波动较小,循环稳定性较强;小球负极在循环过程中较大球负极容量保持率波动较大,经30次循环后,容量保持率为99.15%。

3 结 论

以内蒙古某微细鳞片石墨矿为原料,通过对原料进行球形化、提纯、包覆碳化及电化学测试试验,得到以下主要结论:

1) 内蒙古某石墨原料固定碳含量95.61%,杂质元素主要为Al、Si、Fe以及少量Ca、S等。原料微观形貌中央尖锐棱角清晰可见,粒径、振实密度较小,比表面积较大,鳞片厚度较大,径厚比较小。

2) 原料球形化过程经6次粉碎、10次整形,得到 D_{50} 分别为16.42 μm (大球产品)和11.68 μm (小球产品)的2种球形化产品,成球率分别为36.28%和14.20%,总成球率50.48%。大球产品在液固比2.5 mg/L、氢氟酸体积分数50%、反应温度60 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间3 h条件下提纯,固定碳含量达99.95%;小球产品在液固比2.0 mg/L、氢氟酸体积分数40%、反应温度60 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间2 h条件下提纯,固定碳含量可达99.97%。

3) 球形化产品经提纯、包覆及碳化后进行电化学测试,大球产品和小球产品首次放电容量分别为366.6 mAh/g和364.3 mAh/g,首次库伦效率分别为93.40%和92.32%,经30次循环充放电后容量保持率分别为

99.40%和99.15%,有着较高的放电容量与循环稳定性,是较优的锂离子电池负极材料。

参考文献:

- [1] Manuel Mundszinger, Sarvenaz Farsi, Manfred Rapp, et al. Morphology and texture of spheroidized natural and synthetic graphites[J]. Carbon, 2017,111:764-773.
- [2] 滕德亮. 天然石墨球形化的研究[D]. 绵阳:西南科技大学环境与资源学院, 2021.
- [3] 李荣改, 尤文卉, 邱杨率, 等. 河南某石墨精矿制备负极材料试验研究[J]. 非金属矿, 2021,44(5):75-78.
- [4] WU Xuan, YANG Xuelin, ZHANG Fei, et al. Carbon-coated isotropic natural graphite spheres as anodematerial for lithium-ion batteries[J]. Ceramics International, 2017,43(12):9458-9464.
- [5] 容亮斌, 张国恒, 李展江, 等. 石墨形貌对锂离子电池倍率性能的影响[J]. 电池, 2018,48(2):113-116.
- [6] 何慧娟, 朱敏, 戴涛, 等. 石墨孔结构对锂离子电池倍率性能的影响[J]. 电池, 2020,50(6):569-573.
- [7] 马思琪, 李邑柯, 蓝键, 等. 碳材料形貌与结构对锂离子电池循环性能影响[J]. 电源技术, 2020,44(11):1580-1582.
- [8] Yoshio M, WANG H Y, Fukuda K, et al. Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material from raw flake to carbon-coated sphere[J]. Journal of Materials Chemistry, 2004,14(11):1754-1758.

引用本文: 张宇, 邱杨率, 张凌燕, 等. 内蒙古某微细鳞片石墨制备锂离子电池负极材料的研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):147-153.

(上接第146页)

- [7] 尹亦铭. 加入钾霞石对三元锂电池正极材料层性能的影响研究[D]. 郑州:郑州大学材料科学与工程学院, 2018.
- [8] 段雪珂. 锂电池三元正极材料合成用耐火材料抗侵蚀性能研究[D]. 洛阳:中钢集团洛阳耐火材料研究院, 2020.
- [9] 翟鹏涛, 刘明杨, 周文英, 等. 镁铝尖晶石对煅烧 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 正极材料用层材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2021,55(2):102-106.
- [10] MENG K, WANG Z X, GUO H J, et al. Improving the cycling performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by surface coating with Li_2TiO_3 [J].

Electrochimica Acta, 2016,211:822-831.

- [11] Arvind A, Kumar R, Deo M N, et al. Preparation, structural and thermo-mechanical properties of lithium aluminum silicate glass-ceramics[J]. Ceramics International, 2009,35(4):1661-1666.
- [12] 解华婧, 任耘, 肖国庆, 等. 莫来石-堇青石质层材料的制备及侵蚀机理[J]. 硅酸盐学报, 2020,48(6):1-8.

引用本文: 张丽芬, 万洪强, 王奉刚, 等. LiCoO_2 烧结用层材料侵蚀机制研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):144-146.