

H₂SO₄ 表面修饰天然石墨的电化学性能及嵌脱锂动力学

朱华丽^{1,2}, 鲁盼盼², 陈召勇², 李 劼¹, 陈 奋², 杜炳林², 赖延清¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 长沙理工大学 物理与电子科学学院, 长沙 410004)

摘 要: 以硫酸为表面修饰剂, 采用浸渍法对天然石墨进行表面修饰改性。傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析结果表明, 硫酸表面修饰的天然石墨表面—OH 和 C=C 消失, —COO⁻ 数量增多。电化学性能测试结果表明, 经硫酸表面修饰的天然石墨的循环性能和倍率性能均得到提高。经 3 mol/L H₂SO₄ 处理 12 h 的天然石墨(NGS₃) 在 0.5C 下 20 次循环后脱锂容量为 320.5 mA·h/g; 而未经表面修饰的天然石墨(NG) 在相同条件下的脱锂容量仅为 299.9 mA·h/g。采用交流阻抗谱对石墨进行嵌脱锂动力学研究, 结果显示, 经硫酸表面修饰的天然石墨膜电阻(R_{SEI}) 和电荷转移电阻(R_{ct}) 均减小, 膜电容(C_{SEI}) 和双电层电容(C_{CPE}) 增加, 多次循环后 R_{SEI} 保持稳定, NG 的活化能(E_a) 为 87.7 kJ/mol, NGS₃ 的 E_a 为 77.2 kJ/mol, 表明 H₂SO₄ 修饰有利于锂离子去溶剂化能力的提高, 并有利于形成稳定的固体电解质界面(Solid electrolyte interface, SEI)。

关键词: 天然石墨; 表面修饰; 负极; 固体电解质界面; 交流阻抗; 活化能

中图分类号: TQ035

文献标志码: A

Electrochemical performance and kinetics on lithium ion insertion/deinsertion of sulfuric acid surface-modified natural graphite

ZHU Hua-li^{1,2}, LU Pan-pan², CHEN Zhao-yong², LI Jie¹, CHEN Fen², DU Bing-lin², LAI Yan-qing¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: The natural graphite was modified by impregnation method with sulfuric acid as surface modification agent. FTIR results show that —OH and C=C bonds on the surface of natural graphite disappear while the number of —COO⁻ increases after sulfuric acid surface-modification. The electrochemical performance reveals that the cycle performance and ratio performance are improved. The lithium-deinsertion capacities of natural graphite impregnated by 3 mol/L H₂SO₄ for 12 h (NGS₃) and unmodified natural graphite (NG) are respectively 320.5 and 299.9 mA·h/g after 20 cycles at 0.5C. AC impedance was used to investigate kinetics on lithium ion insertion/ deinsertion. It is found that the membrane resistance (R_{SEI}) and charge transfer resistance (R_{ct}) decrease, while the membrane capacitance (C_{SEI}) and extracted capacitance (C_{CPE}) increase. Moreover, R_{SEI} keeps constant after several cycles. The activation energies of NG and NGS₃ are 87.7 and 77.2 kJ/mol, respectively, which indicates that sulfuric acid treatment is beneficial to the improvement of the desolvation of lithium ion from solvent molecules and the formation of a stable solid electrolyte interface (SEI).

Key word: natural graphite; surface-modification; anode; solid electrolyte interface; alternating impedance; activation energy

天然石墨具有资源丰富、价格低廉等优点, 是理想的锂离子电池负极材料。然而, 天然石墨形成过程

中存在的部分晶格缺陷和嵌锂过程中的溶剂分子共嵌导致其循环过程中发生石墨片层剥离现象, 循环性能

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目([2011]1139); 湖南省研究生科研创新项目(CX2012B370); 大学生研究性学习与创新性实验计划项目(201210536049)

收稿日期: 2013-03-25; **修订日期:** 2013-10-26

通信作者: 陈召勇, 教授, 博士; 电话: 0731-85258224; E-mail: chenzyongcioc@126.com

严重下降^[1]。另外,球形石墨同心圆片层堆积结构^[2]决定了其大倍率容量不理想。因此,天然石墨须经过改性处理才可满足锂离子电池负极材料的要求。

表面修饰处理一方面可以消除石墨表面的缺陷^[3],减少石墨表面的活性点,从而减少锂离子的消耗;另一方面可引入一些纳米级微孔或通道^[4],增加储锂位,同时会引入酸性—COO⁻基团,形成致密的固体电解质界面(SEI)钝化膜^[5],从而阻止溶剂的共嵌和分解^[6],降低不可逆容量,提高循环寿命,进而改善石墨负极材料的电化学性能^[7]。目前,天然石墨的表面修饰方法分为气相法和液相法。气相法表面修饰是由 PELED 等^[8]首次提出的,可选择的气相修饰剂有空气、氧气和 CO₂ 等^[9-10],采用气相法主要研究了烧失量、煅烧温度和煅烧时间对电化学性能、表面官能团及 SEI 膜形成的影响。液相法采用的修饰剂有 HNO₃、H₂O₂、CeSO₄、(NH₄)₂S₂O₈ 和 H₂SO₄ 等,文献[11-15]主要研究了修饰剂对表面官能团、孔结构及电化学性能的影响。

本文作者采用 H₂SO₄ 对天然石墨进行表面修饰,优化了反应浓度和反应温度等改性条件。采用交流阻抗研究嵌脱锂过程中常相角元件(C_{PE})^[16]包含的双电层电容(C_{CPE})^[17]和膜电容(C_{SEI})^[18]的动力学变化、改性前后的活化能(E_a)变化及其 H₂SO₄ 表面修饰对天然石墨电化学性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

取 25 g 球形天然石墨置于带有冷凝回流装置的三口烧瓶中,分别加入 100 mL 1、2 和 3 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液,在不同的温度(0、60 和 100 °C)下水浴 12 h 后过滤,所得产物经去离子水反复洗涤至滤液为中性,过滤后产物在 100 °C 真空干燥 12 h,得到样品, H₂SO₄ 表面修饰天然石墨的反应条件见表 1。

1.2 材料的表征

利用 Nicolet Magna 公司生产的 AVATAR-360 型号傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)表征样品表面的化学组分,扫描范围为 4000~600 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。

1.3 电池的组装及电化学性能测试

按质量比 94:2.5:3.5 称取天然石墨样品、导电剂(乙炔黑)和粘结剂(PVDF),加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)充分混合制成浆料,磁力搅拌 2 h,涂覆在厚

表 1 H₂SO₄ 表面修饰天然石墨的反应条件

Table 1 Reaction conditions of natural graphite surface-modification with H₂SO₄

Sample No.	Time/h	Concentration/(mol·L ⁻¹)	Temperature/°C
NG	—	—	—
NGS ₁	12	1	0
NGS ₂	12	2	0
NGS ₃	12	3	0
NGS ₃₋₁	12	3	60
NGS ₃₋₂	12	3	100

度为 10 μm 的铜箔上,于 120 °C 真空干燥 4 h 后冲压成直径为 10 mm 的圆片作为工作电极,电极面积为 0.785 cm²,以金属锂片为对电极,1 mol/L LiPF₆/(EC+DMC+EMC) (质量比为 1:1:1)为电解液,Celgard 2400 为隔膜,在高纯 Ar 保护的手套箱(米开罗那中国有限公司 MIKROUNA Super(1220/750)型)中组装成 CR2025 型扣式电池。

利用 CT2001A 型蓝电电池测试仪对电池进行充放电测试。测试电压范围为 0~2 V,充放电倍率分别为 0.1C、0.2C 和 0.5C,测试温度为 25 °C。

采用上海辰华公司生产的 CHI660B 型电化学工作站进行交流阻抗测试。交流阻抗的测试条件如下:扫描的频率范围 0.01~100000 Hz,振幅为 0.005 V。为了计算活化能,将模拟电池置于高低温实验箱(上海鲁轩 GDW/LX-100)中,分别在 0、15、25 和 35 °C 下进行交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 所示为经 H₂SO₄ 表面修饰前 (NG)后(NGS₃)天然石墨的红外光谱。3516 和 1643 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应 NG 表面的羟基(—OH)^[19]和炭炭双键(C=C)峰^[20],1697 和 1732 cm⁻¹ 处吸收峰分别对应 NG 和 NGS₃ 表面的羧基(—COO⁻)峰^[19, 21]。由图 1 可知,NGS₃ 在 3500 和 1640 cm⁻¹ 附近的峰消失,—COO⁻峰增强,这说明 H₂SO₄ 表面修饰使—COO⁻基团的数量增加^[22]。

2.2 电化学性能

经 H₂SO₄ 表面修饰前后天然石墨的首次嵌脱锂性能见表 2。由表 2 可知, H₂SO₄ 表面修饰提高了天然

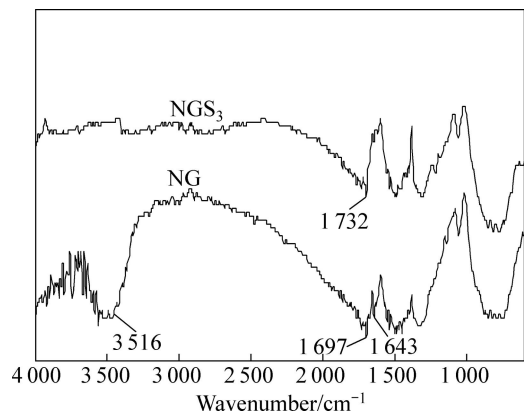


图 1 经 H₂SO₄ 表面修饰前(NG)后(NGS₃)天然石墨的傅里叶转换红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of natural graphite samples before (NG) and after (NGS₃) H₂SO₄ surface-modification

石墨的首次可逆容量, 首次可逆容量从 345.6 mA·h/g 增加到 365.0 mA·h/g, 不可逆容量和首次效率没有明显的变化。

图 2 所示为天然石墨和经 H₂SO₄ 表面修饰的天然石墨在不同倍率下的循环寿命曲线。可见, 经 H₂SO₄ 表面修饰天然石墨的循环性能随 H₂SO₄ 浓度的增加和

反应温度的降低而提高。经 H₂SO₄ 表面修饰得到的天然石墨样品 NGS₁、NGS₃ 和 NGS₃₋₁, 在 0.5C 倍率下循环 20 次后的脱锂比容量分别为 313.1、320.5 和 316.8 mA·h/g, 容量保持率分别为 90.4%、87.8%和 88.6%。而未经表面修饰的天然石墨 NG 在 0.5C 倍率下循环 20 次后的脱锂比容量仅为 299.9 mA·h/g, 容量保持率为 86.8%。且经 H₂SO₄ 表面修饰天然石墨的倍率容量也得到提高, NGS₃ 在 0.2C 和 0.5C 下的脱锂比容量分别为 339.5 和 333.8 mA·h/g, 对应的容量保持率分别为 93.0%和 91.5%, 而 NG 在相同条件下的脱锂比容量分别为 311.9 和 294.6 mA·h/g, 对应的容量保持率分别为 90.2%和 85.2%。

H₂SO₄ 表面修饰显著提高了天然石墨的电化学性能, 可能是由于 H₂SO₄ 表面修饰后生成大量的 RO—COO⁻[23], RO—COO⁻ 与 Li⁺ 反应生成 RO—COOLi⁺[24-25], 其为 SEI 膜的重要成分, 能够促进 SEI 膜的快速形成, 从而改善天然石墨的循环性能和倍率性能。

2.3 交流阻抗分析

SEI 膜在首次嵌锂过程中形成[26]。为了研究 H₂SO₄ 表面修饰对天然石墨表面 SEI 膜形成过程及形成后稳

表 2 H₂SO₄ 表面修饰前后天然石墨的首次嵌脱锂性能(0.1C)

Table 2 First insertion/deinsertion performance of natural graphite before and after H₂SO₄ surface-modification (0.1C)

Sample No.	1st lithium-insertion capacity/(mA·h·g ⁻¹)	1st lithium-deinsertion capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Irreversible capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Efficiency/%
NG	413.1	345.6	67.5	83.66
NGS ₁	393.7	346.2	47.5	87.93
NGS ₂	437.7	364.1	73.6	83.18
NGS ₃	435.8	365.0	70.8	83.75
NGS ₃₋₁	419.1	357.5	61.6	85.30
NGS ₃₋₂	415.7	351.7	64.0	84.60

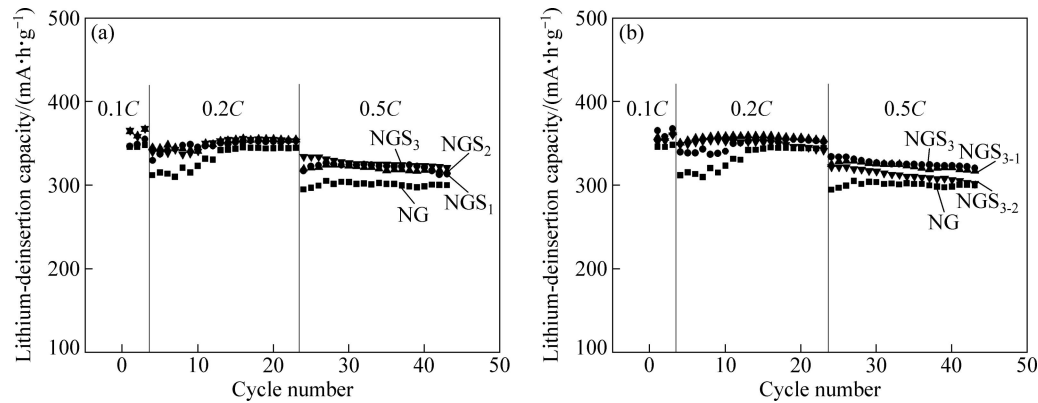


图 2 不同条件下表面修饰后天然石墨样品的循环和倍率性能曲线

Fig. 2 Cycle performance and rate capacity of natural graphite surface-modified under different conditions: (a) Reaction concentration; (b) Reaction temperature

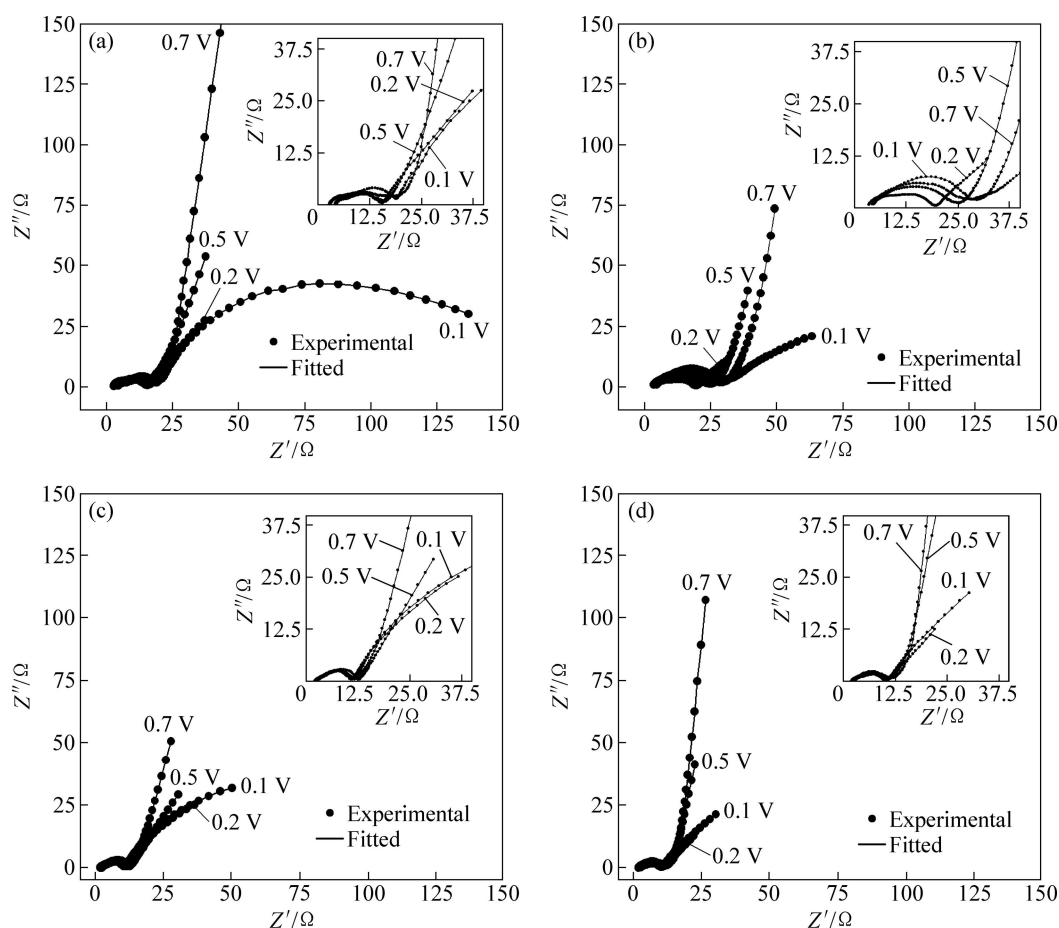


图3 表面修饰前(NG)后(NGS₃)天然石墨样品在不同电压下(0.7, 0.5, 0.2, 0.1 V)首次循环的交流阻抗谱及其相应的拟合曲线

Fig. 3 Electrochemical impedance spectroscopy Nyquist plots and fitted curves of natural graphite samples before and after surface-modification at various potentials (0.7, 0.5, 0.2, 0.1 V) for the first cycle: (a) NG lithium-insertion; (b) NG lithium-deinsertion; (c) NGS₃ lithium-insertion; (d) NGS₃ lithium-deinsertion (Insets in top right corner mean enlarged Nyquist plots at high and medium frequencies)

定性的影响,考察样品在不同嵌脱锂电压下首次和多次循环后的交流阻抗谱变化。图3所示为天然石墨表面修饰前后样品的交流阻抗谱及相应的拟合曲线。图4所示为拟合采用的交流阻抗电路图。图4中, R_e 代表电解液阻抗, C_{SEI} 代表膜电容, R_{SEI} 代表膜阻抗, C_{PE} 代表常相角元件, R_{ct} 代表电荷转移电阻, W_o 代表扩散阻抗, 其中 R_e 、 C_{SEI} 和 R_{SEI} 出现在高频区, C_{PE} 和 R_{ct} 出现在中频区, W_o 出现在低频区^[27-29]。由图3可知,拟合曲线和实验曲线几乎重合,说明拟合的交流阻抗电路图是合理的。在大多数研究中只重点讨论了 R_{SEI} 和 R_{ct} 的变化,忽略了 C_{SEI} 和 C_{PE} ^[30-31]。CPE是个较复杂的元件,有些研究中为了简化,用 C_{dl} 来取代 C_{PE} ^[32]。本文作者除研究 R_{SEI} 和 R_{ct} 外,还对 C_{SEI} 和 C_{PE} 进行了讨论,从 C_{PE} 中提取其电容部分,提取的电容部分 C_{CPE} 计算公式如下:

$$C_{PE} = Q^{1/\alpha} R_{ct}^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (1)$$

式中: Q 为常量; α 表示电极表面的极化程度,为0~1之间的无量纲常数,从阻抗图分析得到。该提取方法由 HSU 等提出^[17, 33]。

天然石墨表面修饰前后嵌脱锂过程中不同电压下的交流阻抗参数变化如图5。由图5(a)和(b)可知,NG在嵌锂过程中 R_{SEI} 呈增加趋势,即由 2.050 Ω 增加至 3.361 Ω , R_{ct} 呈减小趋势,即由 11.570 Ω 减小至 7.484

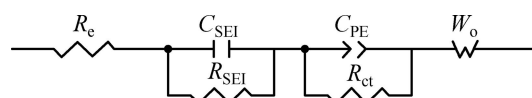


图4 交流阻抗的拟合电路图

Fig. 4 Equivalent circuit used to fit AC impedance Nyquist plots

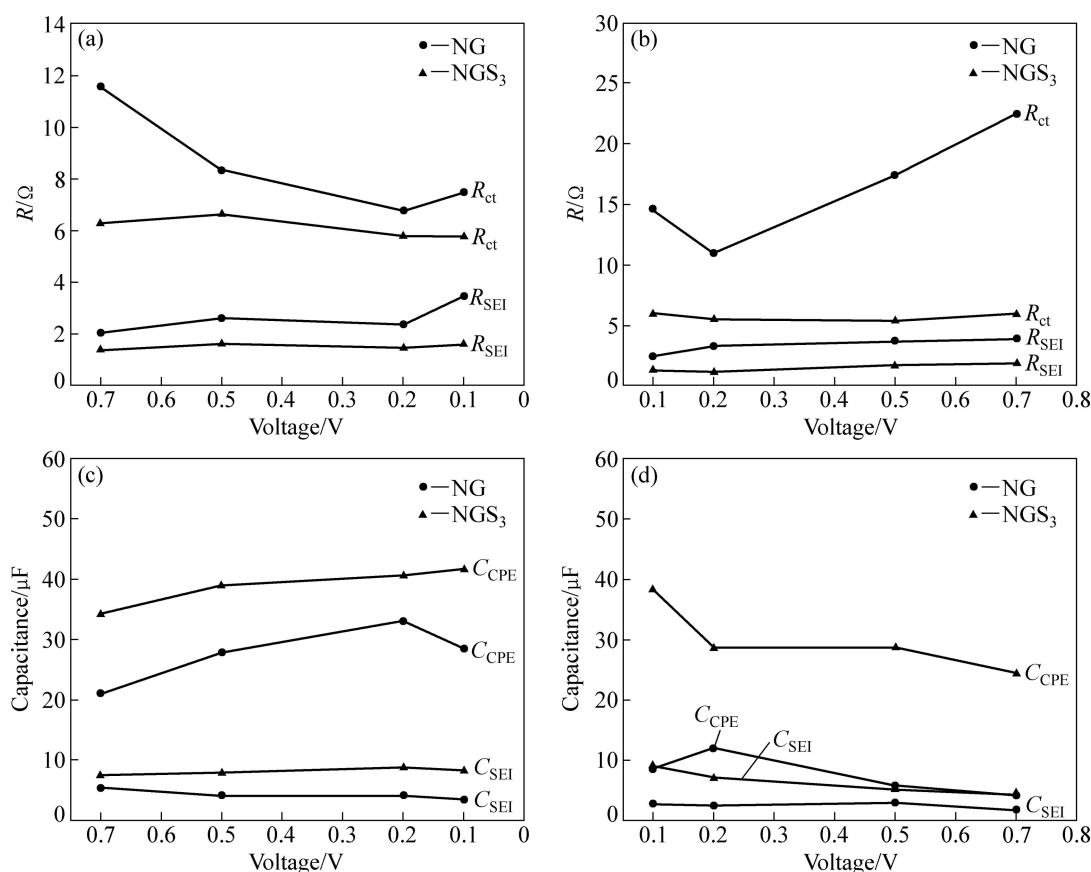


图5 不同电压下表面修饰前(NG)后(NGS_3)天然石墨样品首次嵌脱锂过程中的交流阻抗参数

Fig. 5 AC impedance parameters of natural graphite samples before (NG) and after (NGS_3) surface-modification at different voltages during first lithium insertion/de-insertion process: (a) R_{SEI} and R_{ct} during lithium insertion process; (b) R_{SEI} and R_{ct} during lithium deinsertion process; (c) C_{SEI} and C_{CPE} during lithium insertion process; (d) C_{SEI} and C_{CPE} during lithium deinsertion process

Ω ; 在脱锂过程中 R_{SEI} 和 R_{ct} 均呈现增加趋势, 即 R_{SEI} 由 2.544 Ω 增加至 3.918 Ω , R_{ct} 由 14.610 Ω 增加至 22.440 Ω 。而 NGS_3 在嵌脱锂的过程中的 R_{SEI} 和 R_{ct} 几乎恒定不变, R_{SEI} 维持在 1.468 Ω 左右, R_{ct} 维持在 5.783 Ω 左右。在相同的嵌脱锂的变化过程中, NGS_3 的 R_{SEI} 和 R_{ct} 均小于 NG 的, 例如嵌锂时在 0.5 V 电压下, NG 对应的 R_{SEI} 和 R_{ct} 分别为 2.635 和 8.355 Ω , 而 NGS_3 对应的 R_{SEI} 和 R_{ct} 分别为 1.623 和 6.631 Ω , 说明经 H_2SO_4 表面修饰的天然石墨在嵌脱锂过程中能快速形成稳定的 SEI 膜。

电容器储存电荷的能力与孔结构有关^[34], 电容的大小可反映存储锂的能力及孔结构数量。由图 5(c)和 (d)可看出, NG 在嵌锂过程中 C_{SEI} 呈减小趋势, 即由 5.335 μF 减小至 3.449 μF , C_{CPE} 呈增加趋势, 即由 21.05 μF 增加至 28.57 μF ; 在脱锂过程中 C_{SEI} 和 C_{CPE} 均呈减小趋势, 即 C_{SEI} 由 2.745 μF 减小至 1.745 μF , C_{CPE} 由 8.581 μF 减小至 4.252 μF 。 NGS_3 在嵌锂过程中 C_{SEI} 和 C_{CPE} 均呈增加趋势, 即 C_{SEI} 由 7.502 μF 增加至 8.242

μF , C_{CPE} 由 34.25 μF 增加至 41.67 μF ; 在脱锂过程中 C_{SEI} 和 C_{CPE} 呈减小趋势, 即 C_{SEI} 由 9.059 μF 减小至 4.447 μF , C_{CPE} 由 38.38 μF 减小至 24.40 μF 。在同样的嵌脱锂变化过程中, NGS_3 的 C_{SEI} 和 C_{CPE} 均大于 NG 的, 说明经 H_2SO_4 表面修饰的天然石墨表面孔结构增加, 有利于锂离子的存储, 嵌脱锂容量增加, 与图 2 中电化学性能一致。

硫酸表面修饰前后天然石墨经多次循环的交流阻抗谱及 R_{SEI} 的变化如图 6 所示。由图 6 可知, 随循环的进行, NGS_3 的 R_{SEI} 几乎维持在 2.548 Ω 左右不变, 而 NG 的 R_{SEI} 有明显的变化且极不稳定, 由 4.323 Ω 突增至 7.342 Ω , 然后减小至 5.848 Ω , 进一步说明 H_2SO_4 表面修饰天然石墨能形成稳定的 SEI 膜, 有利于电化学性能的提高。

2.4 活化能分析

活化能可反映出锂离子在天然石墨电极和电解液界面传输的动力学^[35]及锂离子从溶剂分子中去溶剂

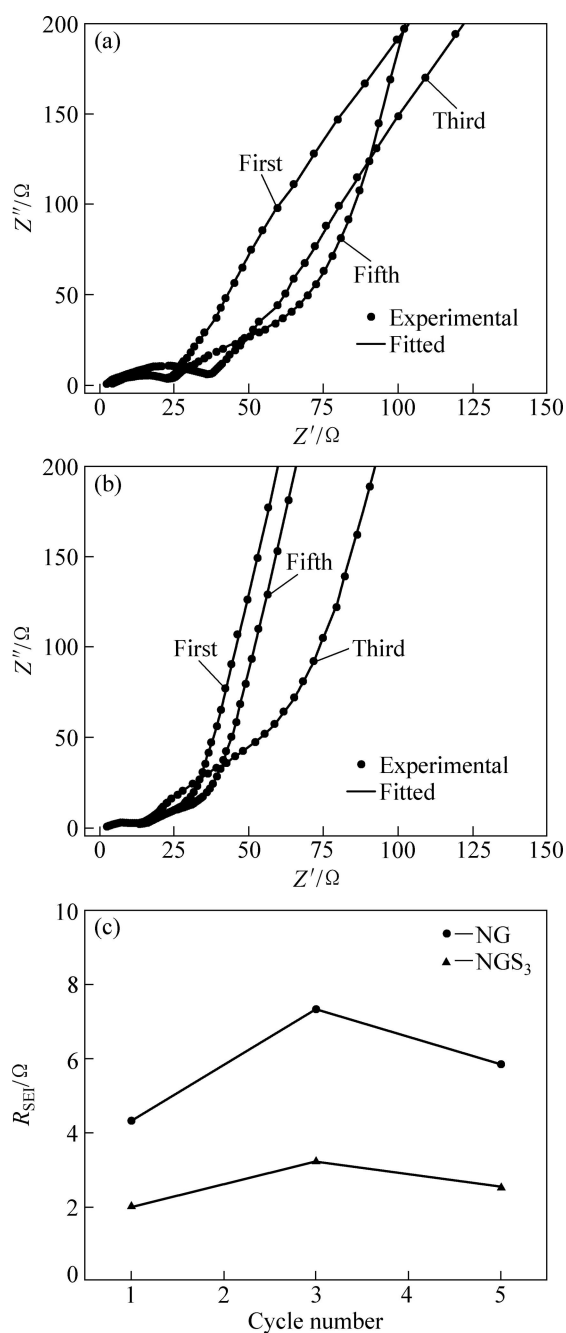


图 6 表面修饰前(NG)后(NGS₃)天然石墨样品经多次循环后的交流阻抗谱及 R_{SEI}

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra and R_{SEI} changes of natural graphite samples before (NG) and after (NGS₃) surface-modification after manifold cycles: (a) NG; (b) NGS₃; (c) R_{SEI}

化能力, 活化能越低表明去溶剂化能力越弱^[32]。为了研究 H₂SO₄ 表面修饰对天然石墨活化能的影响, 测试了表面修饰前后天然石墨样品在嵌锂电压为 2.0 V、不同温度(0、15、25 和 35 °C)下交流阻抗谱的变化。图 7 所示为天然石墨在 LiPF₆/(EC+DMC+EMC)(质量比

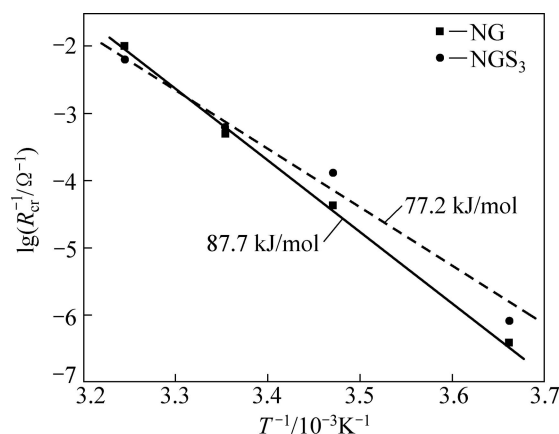


图 7 天然石墨在 LiPF₆/(EC+DMC+EMC)(质量比为 1:1:1) 的电解液中界面导电率和温度的关系

Fig. 7 Temperature dependence of natural graphite on interfacial conductivity ($1/R_{ct}$) in LiPF₆/(EC+DMC+EMC) (mass ratio of 1:1:1) electrolytes

为 1:1:1) 的电解液中界面导电率与温度的关系。界面传导率遵循阿累尼乌斯方程式^[36]:

$$1/R_{ct} = A \exp[-E_a/(RT)] \quad (2)$$

式中: A 、 E_a 、 R 和 T 分别代表频率因子、表观活化能、摩尔气体常数和热力学温度。根据式(2)计算得知, NG 的 E_a 为 87.7 kJ/mol, NGS₃ 的 E_a 为 77.2 kJ/mol。YAMADA 等^[32]和 ABE 等^[35]获得的石墨/电解液界面的活化能在 50 kJ/mol 左右或更高, 本研究结果与文献所得的结果基本相符。由活化能结果可知, H₂SO₄ 表面修饰降低了界面的活化能, 从而提高了锂离子的去溶剂化能力, 是电化学性能提高的原因之一。

3 结论

1) H₂SO₄ 表面修饰提高了天然石墨的倍率容量和循环性能, 在 0.2C 下的脱锂比容量由 311.9 增加至 339.5 mA·h/g, 容量保持率由 90.2%增加至 93.0%; 在 0.5C 下的脱锂比容量由 294.6 增加至 333.8 mA·h/g, 容量保持率由 85.2%增加至 91.5%, 且在 0.5C 下 20 次循环后的脱锂容量由 299.9 增加 320.5 mA·h/g。

2) 经 H₂SO₄ 修饰后的天然石墨表面生成了大量—COO⁻, 有利于快速形成稳定的 SEI 膜及降低 R_{SEI} 和 R_{ct} 。H₂SO₄ 表面修饰增加了 SEI 膜微孔数目, 使 C_{SEI} 和 C_{CPE} 增大, 改善了天然石墨的储锂能力。

3) NG 和 NGS₃ 样品的 E_a 分别为 87.7 和 77.2 kJ/mol, 表明 H₂SO₄ 表面修饰有利于提高锂离子从溶

剂分子中的去溶剂化能力,改善 SEI 膜的稳定性,从而提高天然石墨的电化学性能。

REFERENCES

- [1] 黄可龙,王兆翔,刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
HUANG Ke-long, WANG Zhao-xiang, LIU Su-qing. Principle and key technology of lithium ion battery[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2008.
- [2] YOSHIO M, WANG H Y, FUKUDA K, UMENO T, ABE T, OGUMI Z. 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: 1754–1758.
- [3] WU Y P, JIANG C Y, WAN C R, TSUCHIDA E. Composite anode material for lithium ion battery with low sensitivity to water[J]. *Electrochemistry Communications* 2000, 2(9): 626–629.
- [4] WU Y P, JIANG C Y, WAN C R, TSUCHIDA E. Effects of catalytic oxidation on the electrochemical performance of common natural graphite as an anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2000, 2(4): 272–275.
- [5] PELED E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—Solid electrolyte interphase model[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1979, 126(12): 2047–2051.
- [6] 吴宇平,袁翔云,董超,段冀渊. 锂离子电池——应用与实践[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2012: 59.
WU Yu-ping, YUAN Xiang-yun, DONG Chao, DUAN Ji-yuan. Lithium ion battery——Application and practice[M]. 2nd ed. Beijing: Chemistry Industry Press, 2012: 59.
- [7] WU Y P, JIANG C Y, WAN C R, HOLZE R. Mild preparation of anode materials by a salt-free green method[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(6): 483–487.
- [8] PELED E, MENACHEM C, BAR-TOW D, MELMAN A. Improved graphite anode for lithium-ion batteries chemically bonded solid electrolyte interface and nanochannel formation[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1996, 143(1): L4–L7.
- [9] MENACHEM C, PELED E, BURSTEIN L, ROSENBERG Y. Characterization of modified NG7 graphite as an improved anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 68(2): 277–282.
- [10] BUQA H, GOLOB P, WINTER M, BESENHARD J O. Modified carbons for improved anodes in lithium ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97/98: 122–125.
- [11] WU Y P, JIANG C Y, WAN C R, TSUCHIDA E. A green method for the preparation of anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11: 1233–1236.
- [12] WU Y P, JIANG C Y, WAN C R, HOLZE R. Modified natural graphite as anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(2): 329–334.
- [13] ZHAO Hai-peng, REN Jian-guo, HE Xiang-ming, LI Jian-jun, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong. Modification of natural graphite for lithium ion batteries[J]. *Solid State Sciences*, 2008, 10(5): 612–617.
- [14] WU Y P, JIANG C Y, WAN C R, HOLZE R. Anode materials for lithium ion batteries by oxidative treatment of common natural graphite[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 156(3/4): 283–290.
- [15] 高文超,黄桃,沈宇栋,余爱水. 酚醛树脂包覆氧化天然石墨作为锂离子电池负极材料[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(9): 2129–2134.
GAO Wen-chao, HUANG Tao, SHEN Yu-dong, YU Ai-shui. Phenolic resin coated natural graphite oxide as an anode material for lithium ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(9): 2129–2134.
- [16] HIRSCHORN B, ORAZEM E M, TRIBOLLET B, VIVIER V, FRATEUR I, MUSIANI M. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2010, 157(12): C452–C457.
- [17] HIRSCHORN B, ORAZEM E M, TRIBOLLET B, VIVIER V, FRATEUR I, MUSIANI M. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2010, 157 (12): C458–C463.
- [18] ZHANG S S, XU K, JOW T R. EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(8/9): 1636–1640.
- [19] 马文石,周俊文,林晓丹. 乙醇胺功能化石墨烯的制备与表征[J]. *化学学报*, 2011, 69(12): 1463–1468.
MA Wen-shi, ZHOU Jun-wen, LIN Xiao-dan. Preparation and characterization of functionalized graphene with ethanolamine[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(12): 1463–1468.
- [20] 刘玲玲,武彦文,张旭,欧阳杰,李冰宁,侯敏,陈舜琮. 傅里叶变换红外光谱结合模式识别法快速鉴别食用油的真伪[J]. *化学学报*, 2012, 70(8): 995–1000.
LIU Lin-lin, WU Yan-wen, ZHANG Xu, OUYANG Jie, LI Bing-ning, HOU Ming, CHEN Shun-cong. Application of Fourier transform infrared spectroscopy combined with pattern recognition method for rapid authentication of edible oil[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(8): 995–1000.
- [21] 邹艳红,吴婧,刘洪波,陈宗璋. 聚苯胺/氧化石墨的合成及其在 DNA 识别上的应用[J]. *新型炭材料*, 2005, 20(4): 360–364.
ZOU Yan-hong, WU Jing, LIU Hong-bo, CHEN Zong-zhang. Preparation of polyaniline-intercalated graphite oxide composite and its application in detecting DNA[J]. *New Carbon Materials*, 2005, 20(4): 360–364.
- [22] 肖跃龙,戴璇,张翼,徐行,刘洪涛,潘春跃. 红外光谱法对六氟磷酸锂的快速定量分析[J]. *分析科学学报*, 2012, 28(3): 357–360.

- XIAO Yue-long, DAI Xuan, ZHANG Yi, XU Hang, LIU Hong-bo, PAN Chun-yue. Rapid quantitative analysis of lithium hexafluorophosphate by infrared spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Science*, 2012, 28(3): 357–360.
- [23] WU Y P, JIANG C, WAN C, HOLZE R. Effects of pretreatment of natural graphite by oxidative solutions on its electrochemical performance as anode material[J]. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 867–874.
- [24] AURBACH D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 89(2): 206–218.
- [25] LU M, CHENG H, YANG Y. A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(9): 3539–3546.
- [26] GUO Kun-kun, PAN Qin-min, FANG Shi-bi. Poly (acrylonitrile) encapsulated graphite as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(2): 350–356.
- [27] LIU Ping, WU Hao-qing. Construction and destruction of passivating layer on Li_xC_6 in organic electrolytes: an impedance study[J]. *Journal of Power Sources*, 1995, 56(1): 81–85.
- [28] ANDREA D, MEILER M, STEINER K, WIMMER CH, SOCZKA-GUTHA T, SAUER D U. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I: Experimental investigation[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(12): 5334–5341.
- [29] MOMMAT, MATSUNAGA M, MUKOYAMA D, OSAKA T. AC impedance analysis of lithium ion battery under temperature control[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216: 304–307.
- [30] ITAGAKI M, KOBARIN, YOTSUDA S, WATANABE K, KINOSHITA S, UE M. In-situ electrochemical impedance spectroscopy to investigate negative electrode of lithium-ion rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 135(1/2): 255–261.
- [31] GUO J C, SUN A, CHEN X L, WANG C S, MANIVANNAN A. Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(11): 3981–3987.
- [32] YAMADA Y, IRIYAMA Y, ABE T, OGUMI Z. Kinetics of lithium ion transfer at the interface between graphite and liquid electrolytes: Effects of solvent and surface film[J]. *Langmuir* 2009, 25(21): 12766–12770.
- [33] HSU H C, MANSFELD F. Technical note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance[J]. *Corrosion*, 2001, 57(9): 747–748.
- [34] SHUKLA A K, SAMPATH S, VIJAYAMOHANAN K. Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries[J]. *Current Science*, 2000, 79(12): 1656–1661.
- [35] ABE T, FUKUDA H, IRIYAMA Y, OGUMI Z. Solvated Li-ion transfer at interface between graphite and electrolyte[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2004, 151(8): A1120–A1123.
- [36] YAMADA Y, IRIYAMA Y, ABE T, OGUMI Z. Kinetics of electrochemical insertion and extraction of lithium ion at SiO [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2010, 157(1): A26–A30.

(编辑 陈卫萍)