文章编号: 1004-0609(2012)06-1667-07

掺杂金属对天然鳞片石墨电化学嵌/脱锂性能的影响

杨 娟,赖延清,李 劼,邹幽兰,唐晶晶,周向阳

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要:研究化学镀 Ni、Cu 和混合掺杂 Zn 处理后天然鳞片石墨的电化学嵌/脱锂性能。结果表明:金属微粒 Ni、Cu 与 Zn 的掺入可有效改善天然鳞片石墨的循环性能与大倍率充放电特性,金属微粒有效降低石墨电极内阻、保证石墨颗粒之间紧密的电接触是掺入金属微粒后石墨大倍率充放电性能得到改善的重要原因之一。Ni 与 Cu 微粒 改善石墨循环性能的机理与 Zn 的不同,Cu、Ni 通过阻止溶剂化锂离子嵌入维持石墨结构稳定性,来达到提高材料循环性能的目的;金属 Zn 改善石墨循环性能的原因则可能是嵌锂过程中,Zn 锂化所形成 Li-Zn 合金维持材料表面所形成 SEI 膜的稳定性。

关键词:天然鳞片石墨;金属微粒掺杂;锂离子二次电池;嵌/脱锂性能 中图分类号:O646 文献标志码:A

Effect of metal particles on electrochemical intercalation/deintercalation Li performances of natural flake graphite

YANG Juan, LAI Yan-qing, LI Jie, ZOU You-lan, TANG Jing-jing, ZHOU Xiang-yang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The intercalation/deintercalation Li performances of natural flake graphite (NFG) doped with metal particles, such as Ni, Cu and Zn, were studied. The experimental results show that the metal particles are effective to improve cycling behavior and rate performance of NFG. One of the main reasons for these phenomena is that the metal particles can effectively reduce the graphite electrode resistance and accordingly ensure intimate contact between graphite particles. The mechanism of that Ni and Cu can improve the cycling behavior of NFG is different from that of Zn. The electroless Ni and Cu on the surface of graphite can effectively prevent the intercalation of solvated Li ion and maintain the structure stability of graphite, thus improve the cycling behavior. The reason that Zn doping improves cycling behavior of graphite is probably for the formation of Zn-Li alloy from the Zn lithiation reaction during the intercalation process which is beneficial to form stable SEI film on the surface of carbon electrode.

Key words: natural flake graphite; metal particles doping; lithium ion secondary battery; intercalation/deintercalation Li performance

天然鳞片石墨(NFG)由于其放电平台平稳,可逆 容量高,价格便宜的特性,是一种具有很好应用前景 的锂离子电池负极材料^[1-2]。但单纯的天然鳞片石墨的 首次不可逆比容量较大,循环性能欠佳,倍率性能不 好^[3],使其不能直接用作锂离子电池的负极材料,必须 通过造型或者表面修饰来改善材料的充放电特性。目 前的改性方法通常有机械球磨^[4]、氧化处理^[5]、表面包 覆^[6-7]等,但这些改性方法多是针对改善天然石墨的不

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50974136, 51074185)

收稿日期: 2011-05-20; 修订日期: 2012-08-12

通信作者:周向阳,教授,博士;电话:0731-88836329; E-mail: zxy13908482918@163.com

可逆比容量和循环性能,对于提高其大倍率充放电性 能并不理想。

周向阳等^[8]采用化学镀的方法在天然鳞片石墨颗 粒表面包覆一定质量的 Ag,结果表明,采用化学镀的 方法可以明显改善天然鳞片石墨的可逆容量、循环性 能和大倍率充放电性能。但是所采用原料为贵金属 Ag,包覆成本太高。本文作者以寻找能够提高天然石 墨负极在大倍率下脱嵌特性的改性工艺为目的,对在 天然石墨表面镀覆金属进行系统地研究,主要研究化 学镀 Ni、化学镀 Cu 鳞片石墨以及混合掺杂 Zn 鳞片石 墨的嵌、脱锂特性以及不同金属微粒的掺入对电池循 环性能和大倍率性能的影响规律及其作用机理。研究 结果表明,金属微粒的掺入可很好地改善天然石墨在 大倍率电流下的充放电性能,本研究为天然石墨基负 极材料的理论研究和改性工艺提供了参比数据及理论 指导。

1 实验

1.1 制备掺杂石墨样品

化学镀实施前,首先对天然鳞片石墨(含碳量 ≥99%,石墨化度 98.7%)进行敏化与活化预处理^[8], 碱性敏化液的组分为 SnCl₂ 100 g/L、 NaOH 150 g/L、 酒石酸钾钠 175 g/L;活化液的组分为 PdCl₂ 0.1 g/L、 HCl 0.5%~1%(体积分数)。敏化与活化预处理工艺为: 先将 NFG 置于敏化液中敏化 1~2 min,而后热水漂洗, 再把敏化后粉末置于活化液中活化 2 min,过滤、烘 干得到预处理石墨粉。

化学镀方法制备掺杂 Cu/Ni 天然鳞片石墨 (NFG-Cu/NFG-Ni)。化学镀 Cu 液的组成如下^[9]: CuSO₄·5HO₂ 15 g/L, CH₂O (37%) 12 mL/L, Na₂EDTA 30 g/L, (C₅H₄N)₂ 0.1 g/L, pH: 12~13(NaOH 调); 化 学镀 Ni 液的组成^[9]: NiCl₂·6H₂O 30 g/L, NH₄Cl 50 g/L, 柠檬酸钠 85 g/L, 次亚磷酸钠 15 g/L, pH 为 8.5~9(氨 水调)。

NFG-Cu/NFG-Ni 的制备:将经敏化、活化的石墨 加入化学镀液中, 置于 30 ℃(NFG-Cu)/90 ℃(NFG-Ni) 的恒温水浴中,在不断搅拌下反应 1 h,过滤,多次水 洗至 pH 值为 7,然后在 380 ℃下通入 H₂ 气氛保温 5 h, 随炉冷却,分别得到 NFG-Cu 样品与 NFG-Ni 样品。

物理混合的方法制备掺 Zn 天然鳞片石墨 (NFG-Zn)。将天然鳞片石墨与 Zn 粉(平均粒径 6 µm) 在无水乙醇溶液中充分混合,待乙醇完全挥发后,在 125 ℃温度下真空干燥 12 h 后备用。

1.2 性能检测与分析

1) 掺杂石墨样品的物理性能检测

用扫描电镜(SEM,日本电子公司(JEOL)JSM5600 型扫描仪)观察粉末颗粒形貌;用综合电化学测试仪 (Model 273A)检测样品的阻抗;用X射线衍射(XRD, D/max-rA 自动X射线衍射仪,日本理学电机,Cu靶) 分析样品的物相变化。

2) 电化学性能分析

按活性物质(掺杂石墨样品)、碳黑、聚偏氟乙烯 质量比为 8:1:1 的比例混合,研磨。将充分研磨的浆 料均匀涂覆于集流体之上,在 120 ℃真空干燥 4 h。将 制备的电极片制成直径 1 cm 的圆形电极片。以所得电 极片为正极,锂片为负极(参比电极),商业用 1 mol/L LiPF₆/EC+ DMC 溶液为电解液,在充满氩气的手套箱 内装配扣式电池。在武汉蓝电电池综合测试系统中进 行恒流充放电检测。充放电制度为:电压区间为 0~ 2.8 V,电流密度为 15 mA/g(本研究中的放电容量是指 嵌锂容量,充电容量是指脱锂容量)。

2 结果与讨论

2.1 掺杂石墨样品的物理性能

图 1 所示为 NFG 中分别掺入了 10%(质量分数) 的 Cu、Ni 样品 NFG-Cu10、NFG-Ni10 的 XRD 谱。 图 2 所示为 NFG 中分别掺入了 10%(质量分数)的 Cu、 Ni 样品 NFG-Cu10、NFG-Ni10 的 SEM 像。从 XRD 谱中可以看出,化学镀方法处理后,样品中的 Cu、 Ni 并没有与石墨形成化合物,仍以单质的形态存在, 化学镀处理没有对石墨晶体结构产生影响。而 SEM



图1 样品 NFG-Cu10 和 NFG-Ni10 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of NFG-Cu10(a) and NFG-Ni10(b)



图 2 样品 NFG-Ni10 和 NFG-Cu10 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images and element mappings of sample NFG-Ni10 and NFG-Cu10: (a) NFG-Ni10, element line scan; (b) NFG-Ni10, element mapping; (c) NFG-Cu10, element line scan; (d) NFG-Cu10, element mapping

测试结果显示,石墨颗粒保持无规则多棱角形貌,Cu、 Ni 金属粒子比较均匀地附着在天然鳞片石墨的颗粒 表面,且金属微粒的粒度小于 0.3 µm。

表1所列为分别掺杂Cu10%、Ni10%、Zn10%的 掺杂石墨样品与纯石墨的交流阻抗(频率10Hz,电压 1V)。对比4种样品在不同压力下的电阻可以发现, 不同金属微粒的掺入均可有效降低NFG的阻抗,特别 是当加在粉末上的压力增大时,含金属微粒石墨的阻 抗降低明显。3种金属掺杂石墨样品的阻抗降低程度 差别不大。

表1 金属微粒含量为10%石墨样的电阻

Table 1Specific electric resistance of samples containing10% metal particles

Pressure/ MPa	Specific electric resistance of sample/($\Omega \cdot m$)							
	NFG NFG-Cu10 NFG-Ni10		NFG-Ni10	NFG-Zn10				
4.5	14.5	10.4	10.5	10.3				
10	10.3	8.8	8.7	8.9				

2.2 掺杂石墨样品的电化学性能

图 3 所示为 NFG、NFG-Cu10、NFG-Ni10 与 NFG-Zn10 样品在 1 mol/L liPF₆/EC+DMC 电解液中的 前 3 个周期的恒电流充、放电曲线。表 2 中列出了 Cu、 Ni 与 Zn 掺入量分别为 2.5%、5%、10%、15%时 NFG 样品的前三次恒流充、放电数据。对图 3 和表 2 分析 可知,随复合材料中金属种类的不同以及金属含量的 不同,恒电流嵌/脱锂特性有不同的变化。

Cu、Ni两种金属的掺入对复合材料的电化学性能 影响基本相同,随着复合材料中金属含量的增多,第 一次循环的脱锂容量均降低、且低于纯天然鳞片石墨 的脱锂容量,这主要是由于在电化学嵌/脱锂过程中, Cu、Ni不能与锂形成锂化合金,属于非电化学嵌/脱 锂活性的金属,从而使得单位质量的复合材料的比容 量降低。Zn的掺入导致了第一次嵌锂容量的减少,但 减少的量较小,当Zn含量为10%时,第一次的脱嵌 容量较天然石墨的有较小幅度的提高,这说明Zn促 进了复合材料首次循环效率的提高。通过对掺10%Zn 的电极片在不同充、放电状态下的非现场 XRD 测试



图 3 NFG、NFG-Cu10、NFG-Ni10、NFG-Zn10 的前 3 次恒电流充放电曲线 Fig. 3 Galvanostatic charge-discharge curves of initial 3 cycles for samples NFG(a), NFG-Cu10(b), NFG-Ni10(c) and NFG-Zn10(d) (Current density: 15 mA/g; Voltage cut off: 0~2.8 V)

表2 不同 Cu、Ni 与 Zn 掺入量 NFG 样品的前 3 次恒电流充、放电性能

Table 2Initial 3 cycles charge-discharge cycle performance of NFG samples containing different mass fractions of Cu, Ni and Zn(Current density: 15 mA/g; Voltage cut off: 0~2.8 V)

	Mass	I			II			III		
Metal particle	fraction/ %	$D_1/$ (mA·h·g ⁻¹)	$\frac{C_{\rm l}}{(\rm mA\cdot h\cdot g^{-1})}$	η ₁ /%	$D_2/$ (mA·h·g ⁻¹)	$C_2/$ (mA·h·g ⁻¹)	$\eta_2/\%$	$D_3/$ (mA·h·g ⁻¹)	$C_{3}/$ (mA·h·g ⁻¹)	$\eta_3/\%$
Cu	0	413	314	76	325	310	95	324	304	94
	5	395	308	78	321	311	97	318	308	97
	10	378	305	80	328	315	96	322	307	95
	15	357	275	77	293	281	96	287	278	97
	20	335	258	78	261	248	95	267	256	96
Ni	5	388	299	77	317	304	96	322	306	95
	10	370	292	79	307	298	97	315	302	96
	15	345	269	78	285	273	96	281	275	98
	20	326	251	77	258	245	95	261	253	97
Zn	5	410	316	77	325	310	95	328	315	96
	10	401	322	80	341	327	96	333	323	97
	15	366	285	78	296	278	94	294	282	96
	20	352	271	77	291	276	95	287	273	95

I, II, III: Cycle number; C: Charge capacity (deintercalation Li⁺); D: Discharge (intercalation Li⁺) capacity; η : Cycle efficiency.



图 4 掺 NFG-Zn10 样品在不同充放电状态下的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of NFG-Zn10 in different chargedischarge states: (a) After 1st discharge to 0 V; (b) After 1st cycling

(见图 4)发现, Zn 与 Ag^[8]一样,在嵌锂过程中形成合 金,但是从经过第一次嵌锂反应后的电极片的 XRD 谱中还发现有 Zn 的特征峰存在,这说明并不是所有 的 Zn 都参与了嵌锂反应,也表明 Zn 的锂化过程进行 得不完全。通过对经过第一个完整循环后的电极片的 测试发现,找不到在嵌锂过程中形成的 Li_xZn 合金峰, 这说明脱锂过程中 Li_xZn 合金中的锂能够完全脱出。 Zn 粉作为活性物质时,它的嵌/脱锂容量很低^[10],这 是金属 Zn 掺入后材料容量较未掺入 Zn 微粒的低的主 要原因。

图 5 所示为电流密度 150mA/g 时、样品首次脱嵌 容量随材料中金属含量变化的情况。可以看出,相比 小电流密度(表 2), 未经处理的 NFG 的脱锂容量由 314 mA·h/g 降低到 58 mA·h/g。随着在 NFG 中掺入一定量 的金属微粒,其容量逐渐增大;在金属含量达到 10%(质量分数)时,容量达到最大值,约为 280 mA·h/g; 进一步提高金属含量时,脱锂容量呈下降趋势。这主 要是由于当金属含量较低时,金属的掺入可以降低材 料的电阻(见表 1),保证石墨粉之间紧密的电接触,从 而改善负极在大电流下的极化现象,提高了其倍率性 能; 而金属含量较高时, 沉积在天然石墨表面的金属 层变厚,反而阻碍了锂向石墨层间的嵌入,另外没有 电化学嵌/脱锂活性的金属(Cu、Ni)、或者嵌/脱锂容量 较小的金属 Zn 的过多掺入,也会在一定程度上降低 复合材料的质量比容量,这说明 Cu、Ni、Zn 的掺入 量不宜高于10%。

对比 3 种不同金属对倍率性能的改善作用可以发现, 掺入金属 Zn 的复合材料在大电流下容量最高,



图 5 首次脱锂容量与所掺金属含量的对应关系

Fig. 5 Relationship between 1st deintercalation Li capacity and metal content in NFG-M (M=Cu, Ni, Zn) (Current density: 150 mA/g; Voltage: 0–2.8 V)

改善效果最好。图 6 所示为 Zn 掺入量 10%材料与未 经处理 NFG 在 150 mA/g 电流密度下的前 15 次循环的 脱嵌容量变化。显然,掺入合适量的金属 Zn 可以很 大程度地改善了材料的大电流充放电性能,然而随着 循环的进行,其脱锂容量仍有一定程度的衰减,这是 由于大电流下锂离子快速出入石墨层间引起层离,导 致石墨结构逐渐崩溃,而金属 Zn 虽然可以提高石墨 的导电性,但不能起到完全保护石墨结构的作用。

2.3 金属微粒的掺入对 NFG 性能的影响

从图 3 可以明显发现,所有负极样品的嵌锂曲线 都可以分为 A-B、B-C、C-D 3 个区域段,且不同负极 的各区域段代表的嵌锂机理和容量均有不同。为了详





Fig. 6 Cycling performance of sample NFG-Zn10 (Current density:150 mA/g; Voltage: 0–2.8 V)

细考察不同的金属微粒掺入对 NFG 的嵌脱锂过程的 影响,计算出各样品在不同区域段容量的数值。表 3 中列出了掺入 10%不同金属前后 NFG 样品第一次恒 电流放电至 0 V 时的不同区域段所对应容量与电位。

WINTER 等^[11]认为: 1) A-B 区域段主要是由于在 石墨表面上电解质的分解与 SEI 膜的初步形成。在这 一区域中 EC 分子首先分解形成主要成分为 Li₂CO₃ 的 钝化膜,在同样的放电速率下,EC的分解时间大体相 同,因而,这区域的消耗容量应该是基本相同,所对 应的反应为式(I)。2) B-C 区域段主要发生的反应是 钝化膜的进一步形成。随着钝化膜的逐渐形成,阳极 电位开始下降,在该区域中开始了钝化膜形成的第二 步反应,即反应式(II),形成不同的烷基碳酸锂 (n(O)/n(C)为1.5和2),为了完全隔绝电解液和石墨颗 粒,钝化膜必须完整包覆在石墨颗粒表面,因此该区 域所对应的容量主要与材料的表面形态与粒度大小有 着密切的关系。文献[12-13]研究表明, SEI 膜的完整 形成在大于 0.2 V(vs Li/Li⁺)以上,并且溶剂化锂离子 在高电位下(约0.75 V (vs Li/Li⁺))就已经开始嵌入石墨 层间。3) C-D 区域段所对应的电压范围为 0~0.2 V(vs Li/Li⁺),这段的主要反应是Li嵌入石墨层间,形成能 可逆释放 Li 的 Li_xC₆化合物。

 $EC+2e+2Li \longrightarrow Li_2CO_3+CH_2=CH_2$ (gas), n(O)/n(C)=3 (I)

 $EC+e+2Li \longrightarrow (EC^{-}, Li^{+})$ (II)

2(EC⁻, Li⁺) \rightarrow (--CH₂--O--CO₂Li)₂+CH₂=CH₂ (gas), O/C=1.5

 $2(EC^{-}, Li^{+}) \longrightarrow (-CH_2 - O - OCO_2Li)_2, n(O)/n(C)=1$

分析表 3 中数据发现: 1) 化学镀 Cu、Ni 样品的 对应 SEI 膜形成的 A-B 区域段容量较未掺入金属微粒

样品 NFG 的小,这是由于 NFG 表面上化学镀的金属 减少了所需覆盖钝化膜面积所致;而掺杂了微粒 Zn 样品的 A-B 区域段容量较未掺杂前有所增加,这应该 是钝化膜除了需在 NFG 表面形成外, Zn 金属的合金 化也需要消耗一部分锂。2) 掺入金属微粒后 NFG 在 A-C 区域段的容量消耗均较未掺入前有所降低,在低 电位下((0~0.2 V (vs. Li/Li⁺))嵌入锂的脱出率也较未掺 金属的天然石墨有所提高, 掺入 Zn 后的复合材料在 低电位下的嵌入锂较化学镀 Cu、Ni 的都多,这说明 不同金属对复合材料在嵌锂过程中的影响机理不同; 沉积在天然鳞片石墨表面上的金属 Cu、Ni 除了减少 了表面形成钝化膜的面积、从而使A-B段容量减小外, 可能还起到阻止溶剂化锂离子嵌入的作用^[14-15],从而 维持了复合材料的结构稳定性,提高了复合材料的可 逆循环性能;而掺入金属 Zn 改善复合材料的可逆脱 嵌容量及循环性能的原因,则可能是嵌锂过程中 Zn 的锂化所形成的 Li-Zn 合金起到稳定在复合材料表面 形成的 SEI 膜的作用,再者在嵌锂过程中金属 Zn 与 石墨之间的相互作用[16],有利于锂离子往石墨层间的 嵌入、同时也有利于锂往 Zn 晶格的嵌入,这样 Zn 的 掺入便起到了提高复合材料电化学嵌/脱锂性能的作 用。3) 各样品首次脱锂容量均较 C-D 区域段容量 小,约为 C-D 区域段容量的 92%~95%,这说明在 C-D 段还有别的形成不可逆容量的反应发生,造成这种现 象出现的可能原因是[10]:随着锂的嵌入,石墨的层间 距进一步扩大,造成新的层离,产生新的未成膜表面, 再次引起类似成膜的不可逆反应,从而引起不可逆容 量的产生;石墨表面形成的钝化膜不够均匀、致密, 另外,表面所形成 SEI 膜不能完全阻止溶剂化锂离子 的嵌入;在嵌锂过程中形成的 Li_xC₆ 的部分脱锂造 成的。

表3 掺入10%金属Cu、Ni、Zn前后的天然鳞片石墨样品第一次恒电流放电至0V的性能

Table 3	First Galvanostatic c	discharge (to 0 V (vs Li/Li ⁺))	performances	for natural	flake	graphite	samples	before	and	after	being
doped wi	th 10% Cu, Ni and Zn	n (current density: 1	5 mA/g)									

	Capacity of	different voltage region				
Sample	A-B	B-C	C-D	- First reversible	deintercalation Li/%	
	≥0.56 V	0.20–0.56 V	0-0.20 V			
NFG	25	49	339	314	92.6	
NFG-Cu10	18	35	325	305	93.8	
NFG-Ni10	21	37	312	292	93.6	
NFG-Zn10	28	32	341	322	94.4	

Ratio of 1st reversible capacity to capacity of C-D voltage region.

3 结论

1) 金属微粒 Ni、Cu 与 Zn 的掺入,可有效改善 天然鳞片石墨的大倍率充放电性能,主要原因是金属 微粒有效降低石墨电极内阻、保证石墨颗粒之间紧密 的电接触。

2) 金属微粒 Ni、Cu 与 Zn 改善天然鳞片石墨循 环特性的机理不同。化学镀 Cu 与化学镀 Ni 通过阻止 溶剂化锂离子嵌入来维持石墨结构稳定性,从而达到 提高材料可逆循环性能的目的;金属 Zn 改善石墨循 环性能的原因则可能是嵌锂过程中 Zn 锂化所形成 Li-Zn 合金改善材料表面所形成 SEI 膜的稳定性。

3) 金属微粒的掺入不能阻止锂离子在天然石墨 层间嵌/脱所导致的层离。

REFERENCES

- WU Y P, RAHM E, HOLZE R. Carbon anode materials for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2003, 114(2): 228–236
- [2] NAKAJIMA T. Surface modification of carbon anodes for secondary lithium battery by fluorination[J]. J Fluorine Chem, 2007, 128: 277–284.
- [3] FU L J, LIU H, LI C, WU Y P, RAHM E, HOLZE T, WU H Q, Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries[J]. Solid State Sci, 2006, 8: 113–128.
- [4] LU Mi, TIAN Yan-yan, YANG Yong. A comparison of electrochemical performance of natural graphite sulfurized by ball-milling and heat-treating as an anode for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(27): 6792–6796.
- [5] JOONGPYO S, KATHRYN A. Striebel electrochemical characterization of thermally oxidized natural graphite anodes in lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2007, 164(2): 862–867.
- [6] NOZAKI H, NAGAOKA K, HOSHI K, OHTA N, INAGAKI M. Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: Carbon coating conditions and precursors[J]. J Power Sources, 2009, 194(1): 486–493.
- [7] ZOU Lin, KANG Fei-yu, ZHENG Yong-ping, SHEN Wan-ci. Modified natural flake graphite with high cycle performance as

anode material in lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 3930-3934.

- [8] 周向阳, 胡国荣, 李庆余, 刘业翔. 化学镀银鳞片石墨(NFG) 作锂离子电池负极材料[J]. 电池, 2002, 32(5): 255-257.
 ZHOU Xiang-yang, HU Guo-rong, LI Qin-yu, LIU Ye-xiang.
 Electroless Ag NFG as negative electrode for lithium ion batteries[J]. Battery Bimonthly, 2002, 32(5): 255-257.
- [9] 姜晓霞. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社,
 2000: 186-187.
 JIANG Xiao-xia. Theory and practice of electroless plating[M].

Beijing: National Defence Industry Press, 2000: 186–187.

- [10] 周向阳. 改性天然石墨的嵌/脱锂性能及嵌锂过程动力学的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002: 98-99.
 ZHOU Xiang-yang. Study on performances of intercalation/deintercalation of lithium ions and kinetics of intercalation process of lithium ions in modified natural graphite[D]. Changsha: Central South University, 2002: 98-99.
- [11] WINTER M, NOVAK P, MONNIER A. Graphites for lithium-ion cells: The correlation of the first-cycle charge loss with the brunauer-emmett-teller surface area[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(2): 428-436.
- [12] ZHAO Li-wei, WATANABE I, DOI T, OKADA S, YAMAKI J. TG-MS analysis of solid electrolyte interphase (SEI) on graphite negative-electrode in lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2006, 161(2): 1275–1280.
- [13] BRYNGELSSON H, STJERNDAHL M, GUSTAFSSON T, EDSTRÖM K. How dynamic is the SEI?[J]. J Power Sources, 2007, 174(2): 970–975.
- [14] WU Xiao-dong, WANG Zhao-xiang, CHEN Li-quan, HUANG Xue-jie. Ag-deposited mesocarbon microbeads as an anode in a lithium ion battery with propylene carbonate electrolyte[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 186(3): 412–415.
- [15] SHI Li-hong, WANG Qing, LI Hong, WANG Zhao-xiang, HUANG Xue-jie, CHEN Li-quan. Electrochemical performance of Ni-deposited graphite anodes for lithium batteries[J]. J Power Sources, 2001, 102: 60–67.
- [16] 李 泓. 锂离子电池负极材料及电极过程的研究[D]. 北京: 中科院物理所, 1999: 83-84.
 LI Hong. Lithium-ion battery anode material and the electrode process of[D]. Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 1999: 83-84.

(编辑 李艳红)