

# 锂离子电池负极材料用掺硼呋喃树脂炭的电化学性能

林珍艳, 张红波, 熊翔, 杨双磊

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘要:** 以添加 5%(质量分数)硼酸的呋喃树脂为前驱体, 经炭化后进行高温(2 000 和 3 000 °C)热处理, 制备掺硼呋喃树脂炭。采用 XRD、Raman、XPS 和 SEM 考察样品的物相组成、微观结构和表面形貌; 采用恒流充放电技术研究样品的电化学性能。结果表明: 掺硼明显促进树脂炭的石墨化, 并改变其表面形貌; 树脂炭的可逆容量与 XRD、Raman 测得的结构参数密切相关, 有序度越高, 微晶尺寸越大, 此时其可逆容量也越大; 3 000 °C 处理的掺硼树脂炭有序度高, 微晶尺寸大,  $L_a$  和  $L_c$  分别为 25.93 和 27.17 nm, 此时其可逆容量最高, 约为 310 mA·h/g, 且循环 50 次后无容量衰减。

**关键词:** 负极材料; 掺硼; 呋喃树脂炭; 电化学性能

中图分类号: TM912

文献标志码: A

## Electrochemical properties of boron-doped furan resin carbons for rechargeable lithium-ion batteries

LIN Zhen-yan, ZHANG Hong-bo, XIONG Xiang, YANG Shuang-lei

(National Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Boron-doped furan resin carbons were prepared by high temperature (2 000 and 3 000 °C) treatment furan resin containing 5% (mass fraction) boric acid after carbonization. The phase composition, microstructure and surface morphology of furan resin carbons were investigated by XRD, Raman spectroscopy, XPS and SEM. Electrochemical behaviors of samples were studied by galvanostatic charge/discharge test. The results indicate that boron doping exhibits catalytic graphitization effect and brings evident different morphologies. The electrode reversible capacity is closely correlated with crystal parameters of the materials by XRD and Raman. The larger the structure order is, the crystallite the size is, the higher the reversible capacity is. The boron doping furan resin carbon prepared at 3 000 °C obtains high structure order and crystal orientation with  $L_a$  and  $L_c$  reaching 25.93 and 27.17 nm, respectively, and shows high reversible capacity of about 310 mA·h/g and no capacity fading after 50 cycles.

**Key words:** anode materials; boron doping; furan resin carbons; electrochemical properties

炭材料是目前研究得最多也最为成熟的锂离子电池负极材料, 其中低温热解硬炭材料因其成本低、容量高<sup>[1-2]</sup>而备受关注。但是硬炭材料存在不可逆容量大、循环性能差、无明显充放电平台等缺点<sup>[3-4]</sup>, 严重限制了其商业化应用。因此, 寻求新碳源和对炭材料改性成为研究的热点。其中掺杂金属或非金属元素是提高炭材料电化学性能的重要途径之一, 如掺杂非金

属元素 B、N 和 P 等<sup>[5-6]</sup>, 均可使其嵌锂特性发生明显改变。其中 B 掺杂时 B 原子能嵌入碳网晶格中, 改变炭材料的电子特性, 并且能促进炭材料的石墨化<sup>[7-9]</sup>而成为研究的热点。YIN 等<sup>[10]</sup>和 WU 等<sup>[11]</sup>主要采用低温(500~1 000 °C)制备掺硼硬炭材料。虽然可获得较高的嵌脱锂容量, 但在低温时, B 促进石墨化的效果不明显, 且 B 在炭材料中的固溶度很小<sup>[12]</sup>, 不能有效

改善电化学性能,因此,这类炭材料仍存在严重的容量衰减和明显的电压滞后现象。在高温条件下,B促进石墨化的效果更明显,且更容易嵌入炭材料中,形成取代硼原子,提高可逆容量<sup>[13]</sup>。但也有学者<sup>[14]</sup>认为,可逆容量的提高是B促进石墨化、促使晶粒尺寸增大造成的。

本文作者采用糠酮型呋喃树脂作为碳源,并与掺硼改性的方法相结合,通过高温热处理制备掺硼树脂炭,并与目前锂离子电池中商业化应用的人造石墨类负极材料相比较,探讨糠酮型呋喃树脂用作锂离子电池负极材料的可行性。

## 1 实验

### 1.1 掺硼呋喃树脂炭的制备

以糠酮型呋喃树脂为前驱体,添加5%(质量分数)硼酸,加入8%(质量分数)的磷酸作固化剂,搅拌均匀后将混合液固化,经850℃炭化后,在2000和3000℃(保温时间为2 h)下石墨化处理获得掺硼呋喃树脂炭,样品编号分别为BFR2和BFR3。同时采用相同的工艺制备未掺硼呋喃树脂炭作为对比样品,样品编号分别为FR2和FR3。将树脂炭破碎,过孔径37 μm筛,获得电化学活性物质。

### 1.2 表征与测试

采用日本理学D/max-γA型X射线衍射仪分析样品的物相和石墨微晶参数( $d_{002}$ 和 $L_c$ )。采用JOIBIN YVON-Lab Ram HR800型Raman光谱仪分析样品近表面区域的无序度及石墨微晶参数 $L_a$ 。采用英国Thermo Fisher Scientific公司的K-Alpha 1063型光电子能谱仪测定树脂炭表面10 nm范围内硼元素的存在状态以及分布情况。采用Nova Nano 230型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。采用NOVA4200型比表面积分析仪,以N<sub>2</sub>为吸附介质,77 K下测定样品的BET比表面积和总孔容。采用HYL-2076型激光粒度分布仪分析样品的粒度及分布,以十二烷基硫酸钠为分散剂,水为分散介质。

将呋喃树脂炭、粘结剂PVDF(聚偏二氟乙烯)、乙炔黑按质量比90:5:5的比例混合均匀,滴加适量的NMP(N-甲基吡咯烷酮)调成膏状物,磁力搅拌8 h后均匀涂布在8 μm的铜箔上,80℃鼓风干燥12 h后冲孔、压片获得d 12 mm的工作炭电极。以金属锂片为负极,炭电极为正极,Celgard2400多孔聚丙烯膜为隔膜,1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+DMC+EMC)为电解液,其中

EC(碳酸乙烯酯)、DMC(碳酸二甲酯)、EMC(碳酸甲乙酯)的质量比为1:1:1,在充满氩气的手套箱中装配CR2032型纽扣电池。采用武汉兰电CT-2001A型(武汉金诺电子有限公司制造,量程为0~5 mA)电池测试仪进行恒流充放电测试,电流密度为20 mA/g,电压变化范围为0.001~2.000 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂炭的微观结构和物相分析

图1所示为FR2、BFR2、FR3、BFR3的XRD谱。从图1可知,4个样品均在 $2\theta=26.5^\circ$ 、 $42.5^\circ$ 、 $52.5^\circ$ 等处出现了石墨的特征衍射峰。BFR2分别在 $2\theta=37.62^\circ$ 、 $67.498^\circ$ 和 $2\theta=33.361^\circ$ 、 $43.720^\circ$ 等处出现了B<sub>4</sub>C和BN的衍射峰,而BFR3仅出现了B<sub>4</sub>C的衍射峰。这是由于呋喃树脂中含有少量的N(<2%),掺杂的B主要位于炭材料表面<sup>[10]</sup>,易吸引电负性更大的N,在材料表

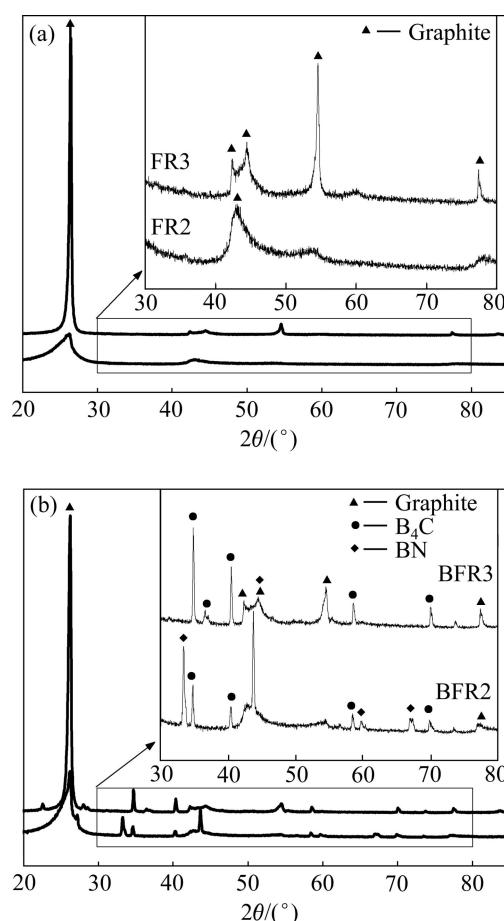


图1 2000和3000℃处理后未掺硼与掺硼树脂炭的XRD谱  
Fig. 1 XRD patterns of boron-free furan resin carbon(a) and boron-doped resin carbon(b) prepared at 2000 and 3000 °C

面形成 BN; 当热处理温度高于 2 000 ℃时<sup>[15]</sup>, BN 分解。因此, BFR2 中能检测到 BN, 而 BFR3 中未能检测到 BN。

图 2 所示为 FR2、BFR2、FR3、BFR3 的 Raman 光谱, 用于分析材料近表面区域的无序度  $R$ , 相关结构参数列于表 1 中。 $d_{002}$  和  $L_c(002)$  分别通过布拉格方程  $2dsin\theta=n\lambda$  和谢乐公式  $L_c=K\lambda/(\beta cos\theta)$  计算得出, 其中  $\lambda=0.1540\text{ nm}$ ,  $K=0.89$ ; 面内晶粒尺寸  $L_a(\text{Å})$  由公式  $L_a=4R/[6]$  计算得出, 其中  $R$  值( $R=I_D/I_G$ )为 D 峰与 G 峰积分强度的比值。由图 2 可知, FR2、BFR2 和 FR3、BFR3 的  $R$  分别为 0.871、0.770 和 0.233、0.169, 说明相同热处理温度下, 掺硼使树脂炭的有序度提高, 且热处理温度越高, 树脂炭的有序度越高。从表 1 也可看出, 相同热处理温度下, 掺硼使树脂炭  $d_{002}$  减小、晶粒尺寸增大, 由此也说明掺硼后树脂炭的石墨化度提高; 随着热处理温度的提高, 掺硼树脂炭的  $d_{002}$  变化相对较小, 微晶尺寸变化相对较大。BFR3 的  $d_{002}$  最小, 为 0.3364 nm, 晶粒尺寸最大,  $L_a$  和  $L_c$  分别为 25.93 和 27.17 nm。

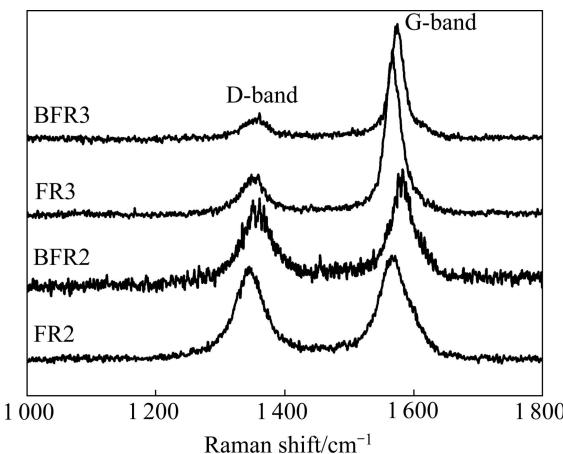


图 2 2 000 和 3 000 ℃ 处理后掺硼与未掺硼树脂炭的 Raman 光谱

**Fig. 2** Raman spectra of boron-free furan resin carbon and boron-doped resin carbon prepared at 2 000 and 3 000 °C

表 1 2 000 和 3 000 ℃ 处理后掺硼和未掺硼树脂炭的结构参数

**Table 1** Structure parameters of boron-doped and boron-free resin carbon prepared at 2 000 and 3 000 °C

Sample	$d_{002}/\text{nm}$	$L_c(002)/\text{nm}$	$L_a/\text{nm}$	$R=I_D/I_G$	BET surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Total pore volume/ $(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{50}/\mu\text{m}$
FR2	0.3385	12.39	5.0517	0.8710	28.22	0.0810	9.25
BFR2	0.3375	18.47	6.3613	0.7709	16.72	0.0513	9.37
FR3	0.3367	20.91	18.8361	0.2336	14.72	0.0447	9.42
BFR3	0.3364	27.17	25.9319	0.1697	13.62	0.0335	9.18

图 3 所示为 BFR2、BFR3 的 XPS 谱。B 在炭材料中主要以 B 原子簇、取代 B 原子、B<sub>4</sub>C 和 BN 这 4 种形式存在, 其中取代 B 原子有利于嵌锂容量的提高<sup>[13, 15]</sup>, 而 B<sub>4</sub>C、BN 对电化学性能产生不利影响<sup>[8, 10, 15]</sup>。由图 3 可知, BFR2 表面含有 B 1s、N 1s 和 O 1s 峰, 而 BFR3 仅有 O 1s 峰。BFR2 中 B 1s 两个峰值对应的结合能分别为 186.6 和 190.9 eV, 前者对应 B 原子簇<sup>[10]</sup>的存在, 后者结合 N 1s 的峰值所对应的结合能为 398.5 eV, 可知 BFR2 表面含 BN, 与 XRD 的检测结果一致。但是 XPS 并未检测到取代 B 原子, 这可能与掺硼量有关。由 XRD 的检测结果可知, BFR2 和 BFR3 中含有 B<sub>4</sub>C, 但是 XPS 并未检测到 B<sub>4</sub>C 的存在, 这可能是由于 BFR2 表面存在相对较多的 N(XPS 检测结果显示其表面 B 与 N 的摩尔比为 0.57), 而 N 的存在可能会诱导 B<sub>4</sub>C 的分解, 生成 B 原子。此外, B<sub>4</sub>C 的分解温度高达 2 400 ℃, 但在 BFR2 表面检测到了 B 原子簇, 也说明可能是由于表面存在的 N 导致 B<sub>4</sub>C 分解, 但是具体原因有待进一步研究。BFR3 表面未能检测到 B<sub>4</sub>C, 是由于热处理温度高于 B<sub>4</sub>C 的分解温度, 导致表面的 B<sub>4</sub>C 分解。

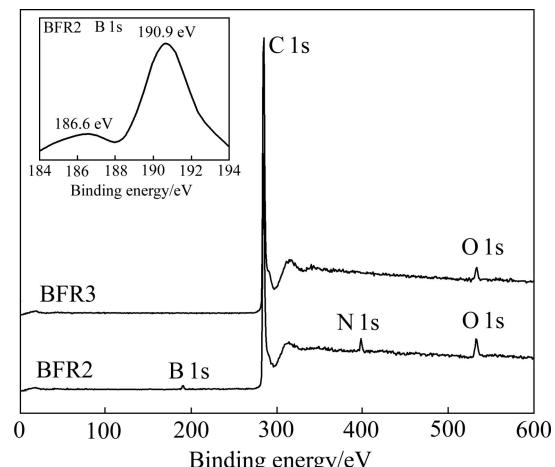


图 3 BFR2 和 BFR3 的 XPS 谱

**Fig. 3** XPS spectra of BFR2 and BFR3

图4所示为FR2、BFR2和FR3、BFR3的SEM像。从图4可以看出,4个样品均为不规则形状。FR2有两种形貌的颗粒,一种是块状的,另一种是多孔海绵状的(见图4(a)右上角)颗粒,这种形貌的颗粒对BFR2的孔容和比表面积影响较大。由表1可知,4个样品的平均粒径( $D_{50}$ )相当,但是BFR2的总孔容最大( $0.0810\text{ cm}^3/\text{g}$ ),比表面积也最大( $28.221\text{ cm}^2/\text{g}$ )。BFR2也有两种形貌的颗粒,一种是块状的,另外一种是由很多石墨片无序堆积而成的颗粒,表面较粗糙,且孔洞数量较FR2明显减少,总孔容为 $0.0513\text{ cm}^2/\text{g}$ ,且比表面积较FR2减小约为 $11.5\text{ cm}^2/\text{g}$ 。FR3是由很多石墨片无序堆积而成,堆积较紧密,表面较光滑,因此总孔容和比表面积均减小。BFR3具有很明显的石墨层状堆积结构,且出现了粒径约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的螺旋状石墨微晶(见图4(d)右上角),颗粒表面很平滑,比表面积较FR2减小约 $15.0\text{ cm}^2/\text{g}$ 。由此表明,掺硼明显改变了树脂炭的表面形貌,这主要是由于B促进了树脂炭的石墨化,使其微观结构发生改变。

## 2.2 电化学性能分析

图5所示为掺硼与未掺硼树脂炭的首次充放电曲线(实验中充电、放电分别对应脱锂和嵌锂过程)。从

充放电曲线可以看出,FR2和BFR2无明显嵌脱锂平台;而FR3和BFR3均呈现出石墨类材料典型的“U”型充放电曲线,嵌脱锂平台较平坦。

从图5中可以看出,掺硼使呋喃树脂炭不可逆容量( $C_{irr}$ )增加,这与文献[15]的报道结果一致。FR2、BFR2、FR3和BFR3的 $C_{irr}$ 分别为 $52.2$ 、 $55.7$ 、 $82.3$ 和 $126.9\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,与商业化人造石墨类负极材料( $C_{irr}$ 为 $20\sim38\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ )<sup>[17]</sup>相比, $C_{irr}$ 明显偏高。WINTER等<sup>[18]</sup>和张宝等<sup>[19]</sup>报道 $C_{irr}$ 与BET比表面积成正比。但是,从表1和图5可知,这两个参数之间并不成正比,与文献[20]报道一致。这可能是由于树脂炭有序度增加,其活性表面积(是指炭材料表面的缺陷如堆积层错、位错、空位等的累积面积)减小,从动力学角度降低了SEI膜的形成速率<sup>[21]</sup>。因此,在形成较稳定的SEI膜之前,溶剂化 $\text{Li}^+$ 共嵌入石墨片层间,导致石墨片层剥落, $C_{irr}$ 增大,首次库伦效率降低(<80%)。此外,B的电负性较小,易吸附电负性较大的杂质原子,使 $C_{irr}$ 增大<sup>[15]</sup>;杂质相BN、 $\text{B}_4\text{C}$ 均不具有电化学活性,且导电性较低,也可能对树脂炭的电化学性能产生不利影响<sup>[13, 15]</sup>。

图6所示为FR2、BFR2和FR3、BFR3的循环曲线。从图6可以看出,4个样品均具有优异的循环性

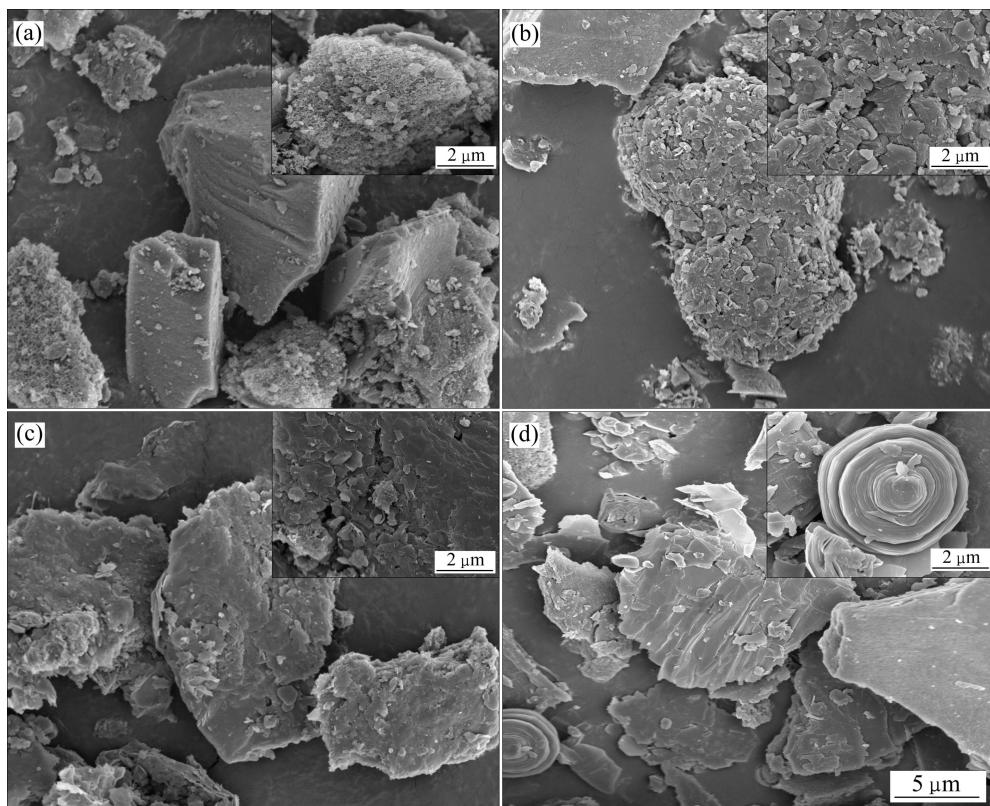


图4 FR2、BFR2 和 FR3、BFR3 的 SEM 像

Fig. 4 SEM micrographs of FR2 (a), BFR2(b) and FR3(c), BFR3(d)

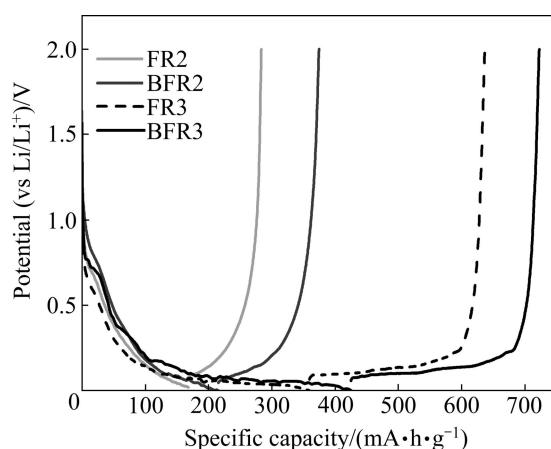


图 5 FR2、BFR2 和 FR3、BFR3 的首次充放电曲线

Fig. 5 Charge and discharge curves at first cycle of FR2, BFR2 and FR3, BFR3

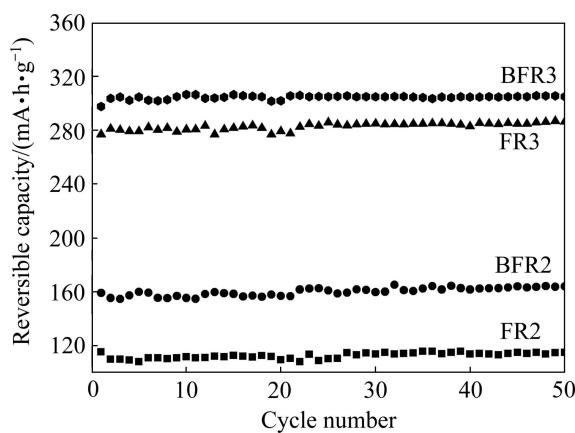


图 6 FR2、BFR2 和 FR3、BFR3 的循环性能

Fig. 6 Cyclic performances of FR2, BFR2 and FR3, BFR3

能, 循环 50 次后基本无容量衰减, 其中 BFR2、FR3 和 BFR3 的容量保持率  $> 100\%$ 。这可能是由于电极片的面密度较大, 随着循环次数的增加, 活性物质与电解液充分润湿, 活性物质得到充分利用, 释放出部分容量; 此外, 首次充放电过程中形成了较稳定的 SEI 膜, 有效地阻止了石墨层剥落引起的容量衰减。从图 6 也可以看出, 掺硼明显提高了树脂炭的可逆容量。BFR2 和 BFR3 的可逆容量分别约为 160 和 310 mA·h/g, 较 FR2、FR3 分别提高约 45 和 20 mA·h/g。在本实验中, 由于 B 的添加量很少, 且 XPS 并未检测到取代 B 原子, 因此, 掺硼树脂炭可逆容量的提高很可能是晶体结构的变化造成的。本文作者采用线性回归分析方法对表 1 中样品的结构参数( $d_{002}$ 、 $L_a$ 、 $L_c$  和  $1/R$ )与可逆容量(循环 30 次后)进行拟合, 线性回归方程的相关系数  $R^2$  依次为 0.937、0.938、0.823 和 0.932。

结果表明, 结构参数对树脂炭的可逆容量影响较大, 与文献[20, 22]报道的结果基本一致。

由图 5 和 6 可知, BFR3 具有较高的可逆容量, 与目前锂离子电池中商业化应用的人造石墨负极材料<sup>[17]</sup>相比, 其可逆容量较人造石墨-中间相类-二等品的(AG-CMC-II)高约 15 mA·h/g, 较人造石墨-针状焦类-三等品的(AG-NAG-III)高约 18 mA·h/g, 较人造石墨-石油焦类-三等品的(AG-PAG-III)高约 53 mA·h/g, 并且其 50 次的循环性能与之相当。但是, BFR3 的首次库伦效率明显偏低。此外, 颗粒为不规则形状, 形态较差, 且粒径较小( $D_{50}$  约为 10  $\mu\text{m}$ ), 导致振实密度降低, 不利于比能量的提高。进一步改善颗粒形态, 优化粒径分布有望制得与商业化人造石墨负极材料一等品性能相当甚至更优越的树脂炭负极材料。

### 3 结论

- 1) 掺硼高温热处理能有效改善树脂炭的有序度并细化晶粒尺寸。
- 2) 树脂炭的可逆容量与 XRD、Raman 测得的结构参数( $d_{002}$ 、 $1/R$ 、 $L_a$ )密切相关, 晶粒尺寸越大、有序度越高, 可逆容量也越大。
- 3) 3 000 °C 处理的掺硼树脂炭具有良好的嵌脱锂平台和优异的循环性能, 循环 50 次后可逆容量约为 310 mA·h/g, 已达到目前商业化人造石墨负极材料的水平。进一步改善颗粒形态, 优化粒径分布有望制得与商业化人造石墨负极材料一等品性能相当甚至更优越的树脂炭负极材料。

### REFERENCES

- [1] 杨娟, 娄世菊, 周向阳, 李劫, 赖延清. 层次孔结构双功能碳负极材料的制备及性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 22(4): 1216-1222.  
YANG Juan, LOU Shi-ju, ZHOU Xiang-yang, LI Jie, LAI Yan-qing. Preparation and properties of hierarchical porous graphitization carbon anode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 22(4): 1216-1222.
- [2] YANG Juan, ZHOU Xiang-yang, LI Jie, ZOU You-lan, TANG Jing-jing. Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 125(2/3): 445-450.
- [3] FUJIMOTO H, TOKUMITSU K, MABUCHI A, CHINNASAMY N, KASUH T. The anode performance of the

- hard carbon for the lithium ion battery derived from the oxygen-containing aromatic precursors[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(21): 7452–7456.
- [4] 李姣姣, 王先友, 杨顺毅, 龙晚妹, 王宏, 白俐, 吴强. 碳化钙骨架碳负极材料的制备及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3087–3093.
- LI Jiao-jiao, WANG Xian-you, YANG Shun-yi, LONG Wan-mei, WANG Hong, BAI Li, WU Qiang. Preparation and electrochemical performance of calcium carbide skeleton carbon anode material for lithium ion battery[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(12): 3087–3093.
- [5] ZHAO Xiao-chen, WANG Ai-qin, YAN Jing-wang, SUN Gong-quan, SUN Li-xian, ZHANG Tao. Synthesis and electrochemical performance of heteroatom-incorporated ordered mesoporous carbons[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(19): 5463–5473.
- [6] YIN Ge-ping, CHENG Xin-qun, GAO Yun-zhi, DU Chun-yu, SHI Peng-fei. Influence of phosphorus-doping on lithium intercalation behavior of hard and soft carbons[J]. *Material Science and Technology*, 2003, 11(2): 159–163.
- [7] RODRÍGUEZ E, GARCÍA R. Characterization of boron-doped coal-derived carbon foams and their oxidation behavior[J]. *Fuel*, 2012, 93: 288–297.
- [8] LIU Tao, LUO Rui-ying, YOON S H, MOCHIDA I. Anode performance of boron-doped graphites prepared from shot and sponge cokes[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(6): 1714–1719.
- [9] 陈洁, 熊翔, 肖鹏. 前硼酸对炭纤维及C/C复合材料导热性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 783–788.
- CHEN Jie, XIONG Xiang, XIAO Peng. Effect of boric acid on carbon fiber and thermal conductivity of C/C composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(5): 783–788.
- [10] YIN Ge-ping, GAO Yun-zhi, SHI Peng-fei, CHENG Xin-qun, ARAMATA A. The effect of boron doping on lithium intercalation performance of boron-doped carbon materials[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80(1): 90–104.
- [11] WU Xiao-dong, LI Hong, WANG Zhao-xiang, CHEN Li-quan, HUANG Xue-jie. Increment of Li storage capacity in  $B_2O_3$ -modified hard carbon as anode material for Li-ion batteries[J]. *The Electrochemical Society*, 2004, 151(12): BFR1189-BFR1192.
- [12] LOWELL C E. Solid solution of boron in graphite[J]. *J Am Ceram Soc*, 1967, 50(3): 142–144.
- [13] RODRÍGUEZ E, CAMEÁN I, GARCÍA R, GARCÍA A B. Graphitized boron-doped carbon foams: Performance as anodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(14): 5090–5094.
- [14] FRACKOWIAK E, KIERZEK K, LOTA G, MACHNIKOWSKI J. Lithium insertion/deinsertion of boron doped graphitic carbons synthesized by different procedures[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69(5/6): 1179–1181.
- [15] MACHNIKOWSKI J, FRACKOWIAK E, KIERZEK K, WASZAK D, BENOIT R, BÉGUIN F. Lithium insertion into boron containing carbons prepared by co-pyrolysis of coal-tar pitch and borane-pyridine complex[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65(2/3): 153–158.
- [16] MARKERVICH E, SALITRA G, LEVI M D, AURBACH D. Capacity fading of lithiated graphite electrodes studied by a combination of electroanalytical methods, Raman spectroscopy and SEM[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 146–150.
- [17] GB/T 24533—2009. 锂离子电池石墨类负极材料[S]. GB/T 24533—2009. Graphite negative electrode materials for lithium ion battery[S].
- [18] WINTER M, NOVÁK P, MONNIER A. Graphites for lithium ion cells: The correlation of the first cycle charge loss with the BET surface area[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1998, 145(2): 428–436.
- [19] 张宝, 郭华军, 李新海, 王志兴, 彭文杰. 锂离子电池炭负极的结构与特性及其电化学性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(3): 454–460.
- ZHANG Bao, GUO Hua-jun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xin, PENG Wen-jie. Mechanism for effects of structure and properties of carbon on its electrochemical characteristics as anode of lithium ion battery[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2007, 38(3): 454–460.
- [20] CAMEÁN I, LAVELA P, TIRADO J L, GARCÍA A B. On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries[J]. *Fuel*, 2010, 89(5): 986–991.
- [21] NOVÁK P, UFHEIL J, BUQA H, KRUMEICH F, SPAHR M E, GOERS D, WILHELM H, DENTZER J, GADIOU R, VIX-GUTERL C. The importance of the active surface area of graphite materials in the first lithium intercalation[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 1082–1085.
- [22] ENDO M, KIM C, NISHIMURA K, FUJINO T, MIYASHITA K. Recent development of carbon materials for Li ion batteries[J]. *Carbon*, 2000, 38(2): 183–197.

(编辑 龙怀中)