

石墨基锂离子电池负极材料研究进展

时 杰 刘 庆 臧浩宇 吕宪俊*

(山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266590)

摘 要 石墨材料因具有稳定性高、导电性好、来源广等优点,被认为是目前较为理想的锂电池负极材料。但天然石墨负极比容量及倍率性能不能满足高性能负极材料的需要,为解决这一问题,研究者们对其进行了一系列的改性研究。本文从石墨负极的改性方法阐述了锂离子电池石墨负极材料的研究进展,并指出了各种改性方法的优缺点,认为通过多种方法协同改性,是综合提高石墨负极材料的有效方法。

关键词 石墨,锂离子电池,负极,改性

Research progress on graphite-based cathode material for lithium ionic battery

Shi Jie Liu Qing Zang Haoyu Lv Xianjun

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590)

Abstract Graphite material is considered to be an ideal lithium battery cathode material because of its high stability, good conductivity and wide source. However, the specific capacity and rate performance of natural graphite cannot meet the needs of high-performance cathode materials. In order to solve the problems, researchers have carried out a series of modification studies. The research progress of graphite-based cathode materials in lithium ionic battery was expounded from the modification method of graphite cathode. The advantages and disadvantages of various modification methods were pointed out. It was considered that the synergistic modification by various methods was an effective method to comprehensively improve graphite cathode materials.

Key words graphite, lithium ionic battery, cathode, modification

锂离子电池是以嵌锂化合物作为正负极材料的新型高能电池,由于它具有比容量高、工作电压高、自放电小、安全性能好,以及充放电循环寿命长等一系列优点,得到广大消费者的青睐,现已在规模化储能、电动工具、便携式电子设备等方面得到了应用。目前,无论是投资还是生产应用方面,锂电池的发展速度都已经超越铅酸电池等传统的可充电电池^[1-2]。

锂离子电池的飞速发展主要得益于电极材料的贡献,尤其是碳负极材料的研究^[3]。碳负极材料有很多种类,根据原料种类及制备工艺的不同,其结构、锂离子嵌脱机制及电化学性能也会有较大差异。迄今已研究过的碳负极材料有石墨化碳(天然鳞片石墨、石墨化中间相碳微球等)和非石墨化碳(软碳、硬碳等)。其中,石墨以充放电电压平台低、循环稳

定性高和成本低等优点,被认为是目前锂离子电池应用中较为理想的负极材料。目前天然石墨的改性研究已经取得了一定的进展,并已有商业化应用。石墨负极一般采用天然鳞片石墨,但存在以下几个缺点:(1)鳞片石墨粉具有较大的比表面积,对负极的首次充放电效率有较大影响;(2)石墨的片层结构决定了 Li^+ 只能从材料端面嵌入,并逐渐扩散入颗粒内部,由于鳞片石墨的各向异性, Li^+ 扩散路径较长且不均匀,导致其比容量较低;(3)石墨的层间距较小,增加了 Li^+ 的扩散阻力,且倍率性能较差^[4-5],快速充电时 Li^+ 易在石墨表面沉积形成锂枝晶,导致严重的安全隐患^[6]。

为解决以上鳞片石墨固有的缺点,需要对石墨进行改性,优化负极材料的性能,目前改性方法主要

基金项目:国家自然科学基金(51674161);山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2017ZC0735)

作者简介:时杰(1994-),女,硕士研究生,主要从事石墨基锂离子电池负极材料的研究。

联系人:吕宪俊(1965-),男,教授,博导,主要从事矿物材料的研制及优化。

有球形化处理、表面处理和掺杂改性。

1 球形化处理

针对鳞片石墨的各向异性导致的锂离子电池负极比容量低的问题,要对鳞片石墨形貌进行改性,使其尽可能达到各向同性的效果。

球形石墨的生产已经产业化,在工业生产中,主要采用风力冲击式整形机进行鳞片石墨的球形化处理^[7-11]。其中,气流涡旋粉碎机是常用的设备,此方法在球化过程中掺杂杂质少,但其设备体积大,且石墨用量大,产率低,在实验室制备中十分受限。近年,有学者采用小型旋转冲击式磨机进行实验室制备,通过分析球化过程中孔隙率的变化,发现球化过程中能量的增加提高了石墨颗粒的开孔率并降低了其封闭孔隙度,这将影响其电化学性能^[12]。除上述干式磨削之外,也有学者采用搅拌磨湿式研磨法,以水作为介质,添加羧甲基纤维素^[13]等作为分散剂,以防止石墨颗粒在水中团聚,这种研磨法可以对微晶石墨颗粒进行有效地去棱角化;产物经旋流器和沉降分级后,得到粒级分布窄的颗粒,研究表明经球化分级后,其可逆容量明显提高了约 20mAh/g。

除对石墨颗粒本身的整形之外,还可将超细石墨粉通过粘结剂粘结成球形,该方法制备的石墨球具有极好的各向同性。近年,有学者采用葡萄糖作为无定形碳前体和粘结剂,通过喷雾干燥使纳米硅颗粒与石墨颗粒有效黏附在一起,并使超细石墨颗粒团聚成规则球体^[14-15],使其比容量达到 600mAh/g 以上,在一定程度上克服了硅在充放电过程中的容量损失,循环 100 次后容量保持率 $\geq 90\%$ 。Wu 等^[16]借助聚乙烯醇的黏性,通过喷雾干燥将超细石墨粉粘结干燥成各向同性的规则球形颗粒,由于微细石墨间存在的微小孔隙,增加了其循环稳定性,在 105 次循环后比容量仍保持在 367mAh/g,但也由于微孔的存在,首次效率较低为 77%;增加柠檬酸碳涂层后,首次效率提高到了 80%。此方法对石墨原料的形貌要求不高,形成颗粒的各向同性良好,具有比石墨微粉更稳定的循环性能、更接近 372mAh/g 的比容量。

通过对鳞片石墨的球形化处理,可明显改善负极材料的比容量($\geq 350\text{mAh/g}$),首次循环效率($\geq 85\%$)及循环性能(循环 500 次后容量保持率 $\geq 80\%$)^[7]。作为锂离子电池的负极材料,其粒度 d_{50} 在 16~18 μm 之间最为合适^[17-18]。如果粒度过小,则比表面积较大,使负极在首次循环过程中消耗

大量的 Li^+ ,从而形成固体电介质界面膜(SEI 膜),使首次充放电效率低;若粒度过大,则比表面积较小,与电解液接触面积小,影响其负极比容量。

2 表面处理

2.1 改变孔隙结构

石墨的表面孔隙结构是决定电池嵌锂能力的一个重要因素。石墨材料表面微孔的存在可以增加 Li^+ 的扩散通道,减小 Li^+ 的扩散阻力,从而有效提高材料的倍率性能^[12]。

Cheng 等^[19]将石墨置于强碱(KOH)水溶液中蚀刻,后在氮气气氛中 800℃ 下退火处理,使其表面产生纳米孔隙。这些纳米孔隙可作为 Li^+ 的入口,使 Li^+ 不仅可以从石墨端面进入,也可以从基面嵌入,缩短了迁移路径。经测试,以 3C 的速率充放电,经 KOH 蚀刻的石墨负极有 93% 的容量保持率,高于原始石墨(85%);在 6C 的速率下,可达到 74% 的容量保持率。而 Shim 等^[20]比较了原始石墨、KOH 蚀刻-退火石墨及 80℃ 条件下 KOH 蚀刻石墨等几种负极材料的容量保持率,证明在 80℃ 下蚀刻石墨的容量保持率最好,蚀刻-退火石墨次之,产生这种情况的原因是高温退火破坏了晶体的结构。通过阻抗分析,50 次循环后,蚀刻石墨的 Li^+ 扩散阻力仅为原始石墨的 60%,进一步解释了其倍率性能的优化。也有学者^[21]采用气相沉积法在石墨表面原位生长高导电性的碳纳米管,使石墨的首次充放电效率 $>95\%$,循环 528 次后容量保持率 $>92\%$ 。

由此可见,石墨表面孔隙结构的优化,可以增加 Li^+ 的扩散通道,降低 Li^+ 的扩散阻力,是提高石墨倍率性能及循环稳定性的有效手段。

2.2 表面氧化

氧化可消除天然石墨表面的无序碳原子,使石墨表面的氧化还原反应能够均匀地进行。同时,经氧化的天然石墨表面形成了 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{OH}$ 等官能团,这些官能团以共价键形式结合在天然石墨表面,充放电循环时在天然石墨表面形成化学键合稳定的 SEI 膜,从而提高了天然石墨的首次充放电效率,以及石墨的循环寿命。氧化剂一般选择 O_2 、 HNO_3 和 H_2O_2 等。

采用气相氧化剂氧化,一般需进行高温处理,修整石墨颗粒表面缺陷。Shim 等^[22]以空气作氧化剂,在 550℃ 下氧化天然石墨,研究发现氧化过程中重量损失量与比表面积减小量成线性关系;经氧化

后,天然石墨表面直径在 $40\sim 400\text{\AA}$ 之间的孔的面积显著减小,且其循环性能和首次充放电效率提高,但其可逆容量和倍率性能没有改变。此外,也有在惰性气体中添加 H_2O 、 CO_2 等氧化性相对较弱的气体,在高温下对石墨进行氧化^[23-24]。实验发现,在氧化过程中引入 Ni、Co、Fe 等催化剂可提高氧化处理效果,并且 Li 也可以与用作氧化催化剂的金属形成合金,这些合金也有助于提高可逆容量^[25]。

采用氧化性较强的液相试剂(如 H_2O_2 、 HNO_3 等)可在较低温度下对石墨进行氧化处理,一般是对石墨颗粒进行表面微氧化或微膨处理。Wu 等^[26]采用多种氧化剂(过硫酸铵、 H_2O_2 、硫酸铈等)对石墨负极材料进行了氧化处理,并通过高分辨透射电镜(HRTEM)在石墨颗粒表面观察到了纳米微孔,这为微氧化石墨可逆容量增加提供了依据。Mao 等^[27]以 K_2FeO_4 为氧化剂制备了微氧化石墨,消除了石墨表面的无序部分,并引入了纳米孔道及部分 Fe 元素,使石墨的可逆容量由 244mAh/g 增加至 363mAh/g 。此外,有人用氧化剂及插层剂对石墨做了微膨处理,拓宽了嵌锂孔道,提高了嵌锂能力和倍率性能。Zou 等^[28]以 H_2O_2 氧化剂,浓硫酸为插层剂,制得微膨石墨;然后以酚醛树脂作为前驱体进行碳包覆,使负极材料的比容量达到了 378mAh/g ,而且充放电循环 100 次后,容量保持率为 100%。可见,经微膨和碳包覆复合改性处理后,复合材料的循环性能较天然鳞片石墨和包覆型天然鳞片石墨有较大提升。

石墨的氧化处理主要是去除石墨表面的无序碳原子或增加纳米孔道,拓宽 Li^+ 的嵌脱路径,能有效提高负极材料的倍率性能及循环稳定性,对比容量的提高效果不大,此功能同改变石墨表面孔隙结构相同。

2.3 表面氟化

对天然石墨表面进行氟化处理即制备氟化石墨。通过氟化处理,在天然石墨表面形成 C—F 结构,能够加强石墨的结构稳定性,防止在循环过程中石墨片层的脱落。同时,天然石墨表面氟化还可以减小 Li^+ 扩散过程中的阻力,提高比容量,改善其充放电性能^[29]。

Wu 等^[30]利用含有 5% 氟气的氩气在 550°C 下氟化处理天然石墨,循环 5 次后,其库伦效率从 66% 增加到 93%,比容量也在石墨理论比容量之上。Matsumoto 等^[31]利用 ClF_3 对不同粒径的天然石墨进行处理,处理后发现石墨表面存在 F 和 Cl 元

素,并且小粒径的天然石墨比表面减小;通过充放电测试,所有样品的首次充放电效率都提高了 5%~26%。Yin 等^[32]以氟化石墨为原料,在其表面原位聚合噻吩单体,合成了一系列聚噻吩/氟化石墨(PTh/ CF_x)复合材料,发现含有 22.94% 的 PTh 涂层可以 4C 的速率高速放电,能量密度可达到 1707Wh/kg ,高于天然石墨材料。

石墨通过氟化处理,倍率性能和循环性能均得到有效提高,但比容量的提高不大;对氟化后的石墨进行再改性后,比容量可得到有效提高。

2.4 包覆改性

包覆改性是以石墨类碳材料作为“核芯”,在其表面包覆一层无定形碳材料或金属及其氧化物的“壳”,形成类似“核-壳”结构的颗粒。通常用的无定形碳材料的前驱体有酚醛树脂、沥青、柠檬酸等低温热解碳材料,金属材料一般为 Ag、Cu 等导电性良好的金属元素。无定形碳材料的层间距比石墨大,可改善 Li^+ 在其中的扩散性能,这相当于在石墨外表面形成一层 Li^+ 的缓冲层,从而提高石墨材料的大电流充放电性能;金属元素可以增强负极材料的导电性,增强其低温下的充放电性能。

沥青作为无定形碳前体的方法已经较为成熟,并多次在学位论文中被提及^[33-35]。近年,Han 等^[36]研究了煤焦油沥青(CTP)的不同组分(分别溶于己烷、甲苯、四氢呋喃的部分)及不同软化点(20°C 、 76°C 、 145°C 和 196°C)对石墨负极电化学性能的影响。研究表明,在 5°C 下充放电,采用 CTP 中己烷不溶物和甲苯可溶物涂覆,在 5C 下能保持 263mAh/g 的比容量;且 CTP 软化点越高,材料比容量越高,软化点为 196°C 的 CTP-材料比容量可以达到 278mAh/g ,电荷转移阻力也随着软化点的增高而降低。Wu 等^[37]将酚醛树脂与球形石墨在甲醇中混匀,溶剂蒸发干后在惰性气氛中高温退火;通过研磨筛分,得到的石墨颗粒表面更加光滑,增加了其循环稳定性,且 5 次循环后其比容量比石墨原料高 172mAh/g 。除沥青和酚醛树脂外,近年来也有学者对柠檬酸作为无定形碳前体做了研究^[16,38-39]。

石墨与金属、金属氧化物的复合主要是通过石墨表面沉积而实现。金属包覆层不仅可以提高石墨的电子电导率,像 Sn 及其氧化物、合金也可以作为储锂的母体材料,与石墨产生协同效应,进一步优化负极的电化学性能。用 NaH 在正丁醇中还原 SnCl_2 或 SnCl_4 ,从而在石墨表面沉积一层纳米 Sn,可以得到 $400\sim 500\text{mAh/g}$ 的稳定比容量^[40-41]。

Ag、Cu 等金属的沉积一般使用电镀法^[42-43],生成的金属层光滑且均匀。除此之外,银镜反应也是一种简单有效的形成银包覆层的方法^[44]。

碳包覆是优化石墨负极电化学性能的有效方法,但它的优化作用有限,仅在循环稳定性、首次充放电效率上有部分优化功能;金属包覆仅对负极材料的导电性、循环稳定性及低温下的充放电性有增强作用。所以,碳包覆和金属包覆这两种方法都解决不了石墨固有的比容量低的劣势。

3 掺杂改性

掺杂改性方法较灵活,掺杂元素多样,目前研究者们对该方法的研究比较活跃。非碳元素掺杂到石墨中可以改变石墨的电子状态,使其更容易得电子,从而进一步增加 Li^+ 的嵌入量。

Park 等^[45]通过热解 H_3PO_4 和 H_3BO_3 ,将 P 和 B 成功地掺杂到石墨表面,并与之形成化学键,有效地提高了石墨的循环稳定性和倍率性能。因 Si、Sn 本身具有储锂能力,所以对这两种元素与石墨的复合有较多研究^[46]。Park 等^[38]在石墨负极材料中添加了含锡氧化锡颗粒,含锡氧化锡颗粒与石墨颗粒通过柠檬酸连接在一起,使负极材料的比容量提高至 530mAh/g,50 次循环后比容量可保持 100%。Chen 等^[47]将纳米硅颗粒、沥青与片状石墨通过喷雾干燥复合,得到 1141mAh/g 的比容量。同时,也有其他研究者^[48-50]将石墨、无定形碳材料前体与纳米 Si 通过超声、搅拌或球磨在有机溶剂中混匀,通过干燥、退火制得复合材料,有效地提高了负极材料的比容量,印证了 Si 与石墨的协同作用。

在石墨材料中掺杂不同元素,对其电化学性能有不同的优化效果。其中,添加同样具有储锂能力的元素(Si、Sn)对石墨负极材料比容量的提高作用显著,但受石墨本身比容量的限制,仍达不到理想效果。

4 结语

球形化处理、孔隙结构的改变、氧化改性、氟化改性和包覆改性在提高石墨基负极材料的首次充放电效率,提高 Li^+ 在负极材料中的扩散速率,优化负极材料倍率性能、循环稳定性方面效果显著,但在提高比容量方面都没有明显优化作用。掺杂改性可充分将具有不同储锂能力的材料结合在一起,发挥各自的优点,显著提高负极材料的比容量,但其倍率性能及循环稳定性会有一定程度的降低。所以,通过

多种方法协同改性,进行石墨与 Si 或 Sn 元素的有效复合,并解决复合材料循环稳定性差的缺陷,将成为今后的研究重点。

参考文献

- [1] Schmid R, Pillot C. Introduction to energy storage with market analysis and outlook[C]. American Institute of Physics, 2014.
- [2] Pistoia G. Lithium-ion batteries: advances and applications [M]. Newnes, 2014: 1-20.
- [3] Wu Y, Jiang C, Wan C, et al. Composite anode material for lithium ion battery with low sensitivity to water[J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2(9): 626-629.
- [4] 孙学亮, 秦秀娟, 卜立敏, 等. 锂离子电池碳负极材料研究进展[J]. 有色金属工程, 2011, 63(2): 147-151.
- [5] 李红菊. 锂离子电池球形石墨负极材料倍率性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [6] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414 (6861): 359-367.
- [7] 赵振宇, 韩军, 王景柱, 等. 超细球形石墨及其制备方法和应用: 中国, 102347481A[P]. 2012-02-08.
- [8] 张再, 陈建东, 张镭. 基于分级机的石墨球形生产装置及其加工处理方法: 中国, 103588194A[P]. 2014-02-19.
- [9] 侯春平, 贺超, 孙永林, 等. 降低球形石墨比表面积的方法: 中国, 104201343B[P]. 2016-05-25.
- [10] 孙伟伟, 付宝鹏. 一种球形石墨的生产工艺: 中国, 105776191A[P]. 2017-12-01.
- [11] 郭华德. 一种球形石墨加工方法及其设备系统: 中国, 101392105[P]. 2009-03-25.
- [12] Mundsinger M, Farsi S, Rapp M, et al. Morphology and texture of spheroidized natural and synthetic graphites [J]. Carbon, 2017, 111: 764-773.
- [13] Zhang L Y, Qiu Y S, Hong W, et al. Preparing and sphericizing ultrafine graphite particles with stirred mill [J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 539: 785-789.
- [14] Wang Y, Wu H, Xiao F M, et al. Effect of graphite matrix on property of silicon/carbon composite anode material for lithium-ion battery [J]. Materials Science Forum, 2018, 914: 64-70.
- [15] Lai J, Guo H, Wang Z, et al. Preparation and characterization of flake graphite/silicon/carbon spherical composite as anode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2012, 530(7): 30-35.
- [16] Wu X, Yang X, Zhang F, et al. Carbon-coated isotropic natural graphite spheres as anode material for lithium-ion batteries [J]. Ceramics International, 2017, 43(12).
- [17] 苏玉长, 刘建永, 禹萍, 等. 粒度对石墨材料电化学性能的影响 [J]. 电池工业, 2003, 8(3): 105-9.
- [18] 张万红, 方亮, 岳敏, 等. 石墨粒度及其分布对锂离子电池性能的影响 [J]. 电源技术, 2006, 30(2): 100-103.
- [19] Cheng Q, Yuge R, Nakahara K, et al. KOH etched graphite for fast chargeable lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2015, 284: 258-263.
- [20] Shim J H, Lee S. Characterization of graphite etched with po-

- tassium hydroxide and its application in fast-rechargeable lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 475-483.
- [21] Yue M. Lithium ion battery graphite negative electrode material and preparation method thereof; US, 9639150B2[P], 2014-09-01.
- [22] Shim J, Striabel K A. Electrochemical characterization of thermally oxidized natural graphite anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(2): 862-867.
- [23] Buqa H, Grogger C, Alvarez M V S, et al. Surface modification of graphite anodes by combination of high temperature gas treatment and silylation in nonaqueous solution[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98(3): 126-128.
- [24] Blyth R I R, Buqa H, Netzer F P, et al. X-ray photoemission studies of surface pre-treated graphite electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98(7): 171-173.
- [25] Wu Y, Jiang C, Wan C, et al. 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.
- [26] Wu Y P, Holze R. Anode materials for lithium ion batteries obtained by mild and uniformly controlled oxidation of natural graphite[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2003, 8(1): 73-78.
- [27] Mao W, Wang J, Xu Z, et al. Effects of the oxidation treatment with K_2FeO_4 on the physical properties and electrochemical performance of a natural graphite as electrode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(8): 1326-1330.
- [28] Zou L, Kang F, Zheng Y P, et al. Modified natural flake graphite with high cycle performance as anode material in lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(15): 3930-1934.
- [29] Boltalina O, Nakajima T, et al. New Fluorinated Carbons Fundamentals & Applications[M]. Elsevier Science and Technology, 2017: 305-323.
- [30] Wu Y S, Lee Y H, Yang Z W, et al. Influences of surface fluorination and carbon coating with furan resin in natural graphite as anode in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2008, 69(2): 376-382.
- [31] Matsumoto K, Li J, Ohzawa Y, et al. Surface structure and electrochemical characteristics of natural graphite fluorinated by ClF_3 [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2006, 127(10): 1383-1389.
- [32] Yin X, Li Y, Feng Y, et al. Polythiophene/graphite fluoride composites cathode for high power and energy densities lithium primary batteries[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 220: 560-566.
- [33] 綦瑞萍. 改性球形石墨用于锂离子电池负极材料的研究[D]. 辽宁: 辽宁工程技术大学, 2007.
- [34] 施啸奔. 沥青包覆人造石墨用作锂离子电池负极材料的研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [35] 肖海河. 沥青炭包覆天然石墨用作锂离子电池负极材料的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- [36] Han Y J, Kim J, Yeo J S, et al. Coating of graphite anode with coal tar pitch as an effective precursor for enhancing the rate performance in Li-ion batteries: effects of composition and softening points of coal tar pitch[J]. *Carbon*, 2015, 94: 432-438.
- [37] Wu Y S, Wang Y H, Lee Y H. Performance enhancement of spherical natural graphite by phenol resin in lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2006, 426(1): 218-222.
- [38] Park S, Song G, Ryu J, et al. Revisiting surface modification of graphite: dual-layer coating for high-performance lithium battery anode materials[J]. *Chemistry, an Asian journal*, 2016, 11(11): 1711-1717.
- [39] Li M, Hou X, Sha Y, et al. Facile spray-drying/pyrolysis synthesis of core-shell structure graphite/silicon-porous carbon composite as a superior anode for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248(2): 721-728.
- [40] Balan L, Schneider R, Ghanbaja J, et al. Electrochemical lithiation of new graphite-nanosized tin particle materials obtained by $SnCl_2$ reduction in organic medium[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(17): 3385-3390.
- [41] Balan L, Schneider R, Willmann P, et al. Tin-graphite materials prepared by reduction of $SnCl_4$ in organic medium: synthesis, characterization and electrochemical lithiation[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 587-593.
- [42] Nobili F, Dsoke S, Mancini M, et al. Interfacial properties of copper-coated graphite electrodes: coating thickness dependence[J]. *Fuel Cells*, 2010, 9(3): 264-268.
- [43] Gao J, Zhang H P, Fu L J, et al. Suppressing propylene carbonate decomposition by coating graphite electrode foil with silver[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(17): 5417-5421.
- [44] Hou C P, Zhang H, Ma Y, et al. Structure and performance of spherical natural graphite modified by Ag-C double coating[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12(5): 3652-3661.
- [45] Park M S, Lee J, Lee J W, et al. Tuning the surface chemistry of natural graphite anode by H_3PO_4 and H_3BO_3 treatments for improving electrochemical and thermal properties[J]. *Carbon*, 2013, 62: 278-287.
- [46] 朱瑞, 李军, 廉培超, 等. 锂离子电池硅-碳负极材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(7): 34-39.
- [47] Chen H, Hou X, Chen F, et al. Milled flake graphite/plasma nano-silicon@carbon composite with void sandwich structure for high performance as lithium ion battery anode at high temperature[J]. *Carbon*, 2018, 130: 433-40.
- [48] Li J, Wang J, Yang J, et al. Scalable synthesis of a novel structured graphite/silicon/pyrolyzed-carbon composite as anode material for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 688: 1072-1079.
- [49] Kim S Y, Lee J, Kim B H, et al. Facile synthesis of carbon-coated silicon/graphite spherical composites for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(19): 12109-12117.
- [50] Liu Y, Wan H, Liu S, et al. Facile preparation of SGC composite as anode for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2018(3): 1-7.

收稿日期: 2018-08-15

修稿日期: 2018-10-12