

锂离子在石墨烯材料中的嵌入脱出机制

田雷雷^①, 庄全超^{①*}, 李佳^①, 史月丽^①, 陈建鹏^①, 陆逢^①, 孙世刚^②

① 中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221116;

② 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005

* 联系人, E-mail: zhuanguanchao@126.com

2010-12-14 收稿, 2011-03-02 接受

中央高校基本科研业务费专项资金(2010LKHX03, 2010QNB04, 2010QNB05)、中国矿业大学科技攀登计划(ON090237)和国家大学生创新性实验计划资助项目

摘要 采用还原氧化石墨法制备了石墨烯材料, 运用 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、充放电、循环伏安和电化学阻抗谱(EIS)等对其结构、表面形貌和电化学嵌锂性能进行了表征. XRD, SEM 和 AFM 研究结果表明, 所制备的材料主要为层数少于 10 层的石墨烯材料; 充放电结果表明, 石墨烯材料电极具有较高的可逆容量和较好的循环性能, 但也存在较大的首次不可逆容量, 不可逆容量主要归因于首次充放电过程中石墨烯材料表面固体电解质相界面膜(SEI 膜)的形成和充放电循环过程中石墨烯材料的自发堆叠. EIS 结果表明, 石墨烯材料电极表面 SEI 膜主要在 0.95~0.7 V 之间形成, 测得锂离子在石墨烯材料电极中电化学嵌入反应的对称因子 α 为 0.446.

关键词

锂离子电池

石墨烯

SEI 膜

电化学阻抗谱

石墨烯(Graphene)是一种新型碳纳米材料, 由 sp^2 杂化的单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状结构^[1]. 最近的研究表明^[2-5], 石墨烯具有优异的电学、热学、结构和力学性能, 高的理论比表面积^[6] ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$), 以及完美的量子隧道效应, 半整数的量子霍尔效应^[7], 从不消失的电导率^[8]等一系列特殊性质. Partoens 等^[9]研究发现, 当层数小于 10 时, 石墨材料就会表现出与普通三维石墨不同的电子结构. 因而通常将 10 层以下的石墨材料(Graphene 和 Few-layer graphenes)统称为石墨烯材料(Graphenes)^[10].

迄今为止, 关于石墨烯材料的研究主要集中在其可控制备和物理性能, 包括石墨烯纳米电子器件、石墨烯计算机芯片、石墨烯晶体管以及石墨烯降噪等方面的应用. 尽管人们对石墨烯基电子设备的前景比较乐观, 但这似乎在未来的 20 年内难以成为现实. 目前, 石墨烯材料在锂离子电池领域中具有潜在的应用^[11,12]. 由于石墨烯是由单层碳原子紧密排列构成, 锂离子不仅可以被束缚在石墨烯单层的两面, 而

且可以被束缚在石墨烯单层的边缘和共价位置, 其理论储锂容量($740\sim 780 \text{ mAh/g}$)约为传统石墨材料的 2 倍多. 因此在锂离子电池中用石墨烯代替传统石墨材料将极大地提高负极的储锂容量, 进而提高锂离子电池的能量密度; 此外, 采用石墨烯作为锂离子电池负极材料时, 锂离子在石墨烯材料中的扩散路径比较短, 且电导率较高, 可以很大程度提高其倍率性能. 但石墨烯作为锂离子电池负极材料时存在以下两个缺点: (1) 石墨烯单层非常容易自发堆叠成多层结构, 使其丧失高比表面积以及内在的优异物理和化学性能; (2) 由于石墨烯具有大的比表面积, 其首次充放电过程中存在较大的不可逆容量. 阐明锂离子在石墨烯材料中的嵌入脱出机制是解决上述问题的重要基础, 但相关研究工作尚未见文献报道.

为此, 本研究中采用还原氧化石墨法制备了石墨烯纳米材料, 利用 XRD, AFM, SEM, 充放电和循环伏安等手段表征了石墨烯材料的结构形貌和电化学性能, 运用电化学阻抗谱(EIS)法研究了石墨烯材

料电极的首次阴极极化过程, 选取适当的等效电路拟合了实验所得的EIS数据, 分析了锂离子嵌入过程中的固体电解质相界面膜(SEI膜)阻抗和电荷传递电阻随电极极化电位的变化, 并进行了相应的理论推导.

1 材料和方法

(i) 石墨烯材料的制备. 采用还原氧化石墨法制备得到石墨烯材料. 首先采用改进的 Hummers 法^[11,13]制备出氧化石墨, 随后将氧化石墨用去离子水分散, 用超声波处理器(FS-600, 上海生析超生仪器有限公司)振动获得含有氧化石墨烯纳米层的混合液, 之后将获得的棕色氧化石墨烯混合液倒入圆底烧瓶, 加入水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$, 80%, AR, 天津大茂化学试剂厂)作为还原剂^[14]. 混合液在 $100^\circ C$ 下回流, 溶液的颜色逐渐变为黑色. 最后将混合液过滤、清洗, 得到黑色的蛋糕状滤饼, 干燥后便得到石墨烯材料粉末, 并将其在氮气氛围中 $500^\circ C$ 下灼烧 2 h.

(ii) 结构形貌表征. 采用 Bruker-D8 系列 X 射线衍射(XRD)仪($Cu\ K\alpha$, $\lambda = 0.154056\ nm$, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA)对石墨烯材料进行结构分析, 扫描步长 0.02° . 利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL 6701F)和原子力显微镜(AFM, Pico Scan 2100, Molecular Imaging Co. LTD.)对石墨烯材料和石墨烯材料电极的结构和表面形貌进行表征.

(iii) 电化学性能测试. 石墨烯材料电极按 80% 的石墨烯材料和 20% 的聚偏氟乙烯(PVDF, HS910, Elf-atochem, USA)黏合剂的质量百分比组成; 电解液为 1 mol/L $LiPF_6$ -EC + DEC + DMC(1:1:1, w/w/w, 张家港国泰华荣化工新材料公司).

充放电实验在 2032 型扣式电池中完成, 金属锂(天津中能锂业有限公司, 99.9%)作为对电极; 隔膜为 Celgard 2300. 在高精度电池测定仪(2XZ-2B, 深圳新威尔电子公司)上进行恒流充放电, 电流密度为 100 mA/g, 电位范围 0~3 V. 循环伏安和电化学阻抗谱测试均在电化学工作站(CHI660C, 上海辰华仪器公司)上完成, 电解池为自制三电极玻璃电解池, 金属锂作为参比电极和辅助电极. 循环伏安实验中, 电位扫描速率为 1 mV/s. 电化学阻抗实验中的测试频率范围为 $10^4 \sim 10^{-2}\ Hz$, 施加的交流信号振幅为 5 mV. 进行阻抗测试前, 电极在设定的极化电位下极化 1 h.

2 结果与讨论

2.1 XRD 研究结果

石墨材料具有典型的 XRD 特性, 其特征的 XRD 峰为(002)衍射峰, 可以用(002)峰的变化来分析碳材料的结构变化情况. 图 1 是所制备的石墨烯材料与制备该材料所采用的天然石墨的 XRD 图. 由图可见, 石墨烯材料和天然石墨在 2θ 角为 26° 附近均出现了与石墨材料的(002)衍射峰相对应的强衍射峰, 显示所制备的石墨烯材料主要为多层石墨烯. 对比石墨烯材料和天然石墨的 XRD 结果可以看出, 石墨烯材料的(002)衍射峰强度比天然石墨的减弱了很多, 且向小角度发生偏移, 表明相比于天然石墨, 石墨烯材料结晶度较低, 趋向于非晶态, 表现为短程有序结构, 而且层间距较大, 这与文献[15,16]报道的结果相一致.

2.2 SEM 与 AFM 研究结果

图 2 是所制备的石墨烯材料的 SEM 图. 图 2(a)显示, 石墨烯材料为尺寸大约 10~20 μm , 分布均匀的薄片. 由图 2(b)可见, 石墨烯材料具有典型的二维晶体形貌^[10,12], 其卷曲边缘厚度约 5 nm. 因此可以推测本工作所制备的石墨烯材料的厚度远小于 5 nm.

图 3 为石墨烯材料的 AFM 结果, 可以看出, 石墨烯材料的拓扑形貌表现为褶皱起伏的二维形态. 根据热动力学理论, 完美的二维晶体是不稳定的, 这种在第三维的褶皱起伏是石墨烯晶体的固有性质, 使得高质量的晶体结构更加稳定^[1,12,17]. 结合 XRD 和 SEM 的结果, 可以得出本文所合成的材料主要为层数小于 10 层的石墨烯材料.

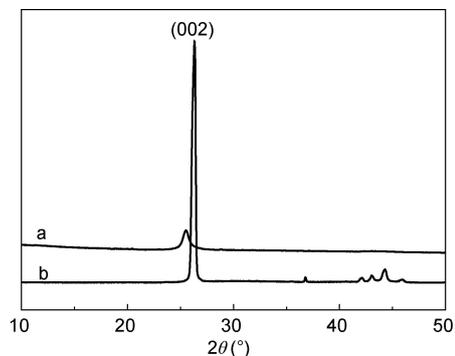


图 1 所制备石墨烯材料(a)与制备该材料所采用的天然石墨(b)的 XRD 图

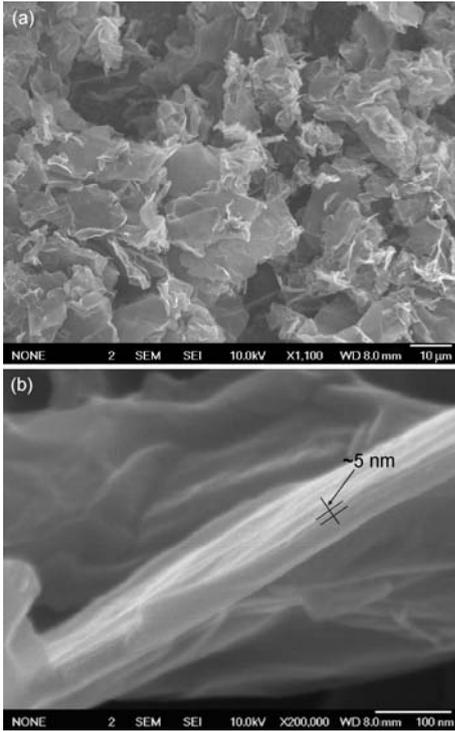


图2 石墨烯材料的SEM图

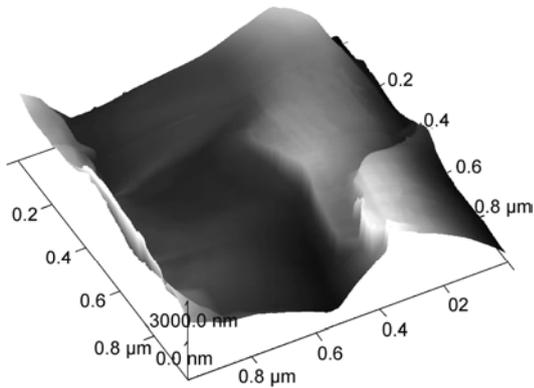


图3 石墨烯材料的AFM结果

2.3 充放电研究结果

图4和5分别为石墨烯材料电极在100 mA/g电流密度下第1, 2, 50, 80周的充放电曲线和前80周的循环性能曲线. 与传统的三维石墨材料(理论容量为372 mAh/g)相比, 一方面石墨烯材料具有较高的充放电容量, 其首次放电(嵌锂)容量高达1481.5 mAh/g, 充电(脱锂)容量为601 mAh/g; 另一方面, 石墨烯材料在首次充放电过程中存在较大的不可逆容量, 首次充放电过程的库伦效率只有40.6%. 从第2周开始, 石墨烯材料的充放电循环过程显示出较好的稳定性,

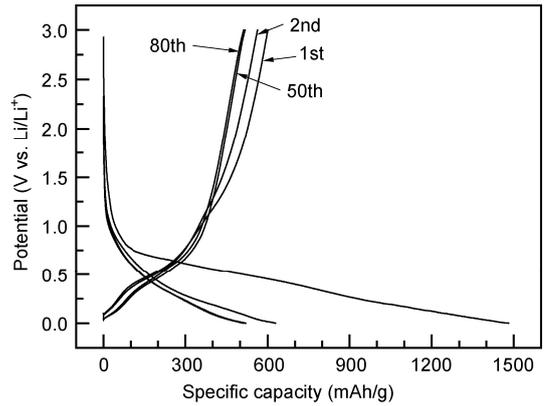


图4 石墨烯材料电极的充放电曲线
电流密度: 100 mA/g

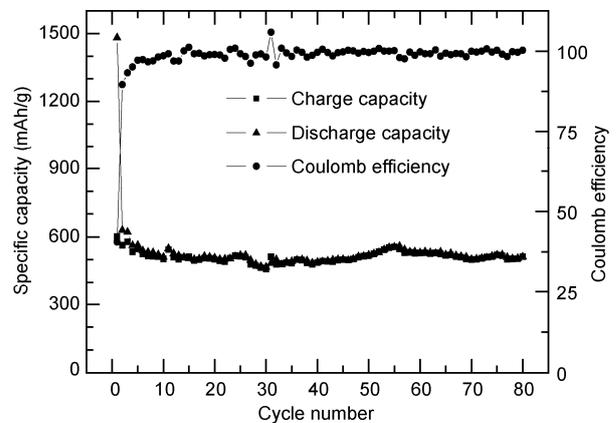


图5 石墨烯材料电极的循环性能曲线
电流密度: 100 mA/g

80次循环后的充电容量为513 mAh/g, 容量保持率超过85%.

图6是石墨烯材料电极在三电极电解池中的循环伏安曲线. 在首次负向电位扫描过程中出现两个还原电流峰, 峰I在0.8到0.4 V之间, 峰II在0.2 V以下的电位区间. 第2周负向电位扫描时, 峰I消失, 显然峰I应归因于电解液与石墨烯材料电极表面活性位点发生还原反应生成SEI膜的过程^[18,19]. 通常认为^[11,15], 石墨烯材料的首次不可逆容量是由于其比表面积很大, 表面及边缘的活性位点较多, 在首次充放电过程中, 电解液与电极表面活性位点发生反应以及电解液在电极表面分解生成SEI膜, 从而消耗了大量锂离子引起的. 峰II是与锂离子在石墨烯材料电极中大量嵌入过程相关的峰. 首次正向电位扫描时, 在0.2和0.8 V附近分别出现了2个氧化电流峰, 表明锂离子在石墨烯材料电极中的首次脱嵌过程是

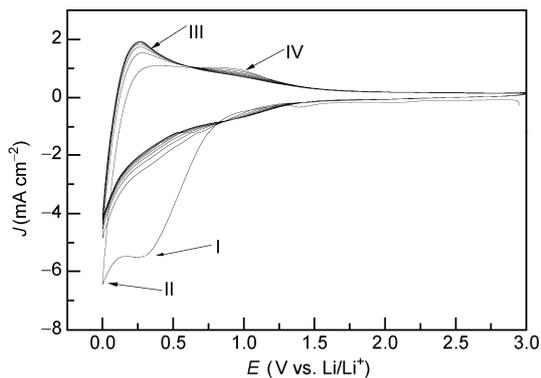


图6 石墨烯材料电极的循环伏安曲线
扫描速度: 1 mV/s

分2步进行的. Pan 等人^[20]认为, 放电过程中, 锂离子在石墨烯表面活性位点的反应过程一般发生在较低的电位; 而在充电过程中, 锂离子完全脱嵌, 需要克服锂离子与嵌锂位之间较强的结合力, 因而需要在较高的电极电位下进行, 导致充电过程中较大的电位滞后.

图7是石墨烯材料电极经历15周电化学扫描循环后的SEM图. 与未经电化学扫描循环的SEM图(图2)相比, 经历了15周循环后, 石墨烯材料的结构和表面形貌发生了较大变化, 片层厚度明显增加, 表

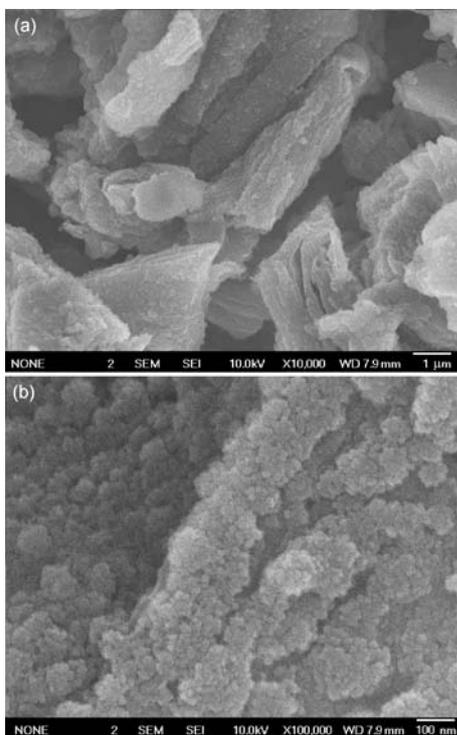


图7 石墨烯材料电极经历15周电化学循环后的SEM图

现为类似膨胀石墨的松散层状结构, 其表面和边缘都明显地覆盖了一层表面膜(SEI膜), 进一步放大的图片(图7(b))显示, 该SEI膜是由许多细小的颗粒状析出物构成.

图8是石墨烯材料电极经历15周电化学扫描循环后的XRD图. 结果表明, 经历15周电化学扫描循环后, 石墨烯材料出现了一个窄的(002)强峰和一个 $23^{\circ}\sim 27^{\circ}$ 之间宽的弱峰, 这与膨胀石墨的XRD谱图的典型特征相似^[21,22], 和SEM结果相一致, 显示经历电化学扫描循环过程后, 原本无序态的石墨烯材料发生了一定程度的自发堆叠. 上述结果表明, 石墨烯材料在首次充放电过程中, 较高的不可逆容量可归因于SEI膜的形成和充放电循环过程中石墨烯材料的自发堆叠.

2.4 石墨烯材料电极的EIS特征

图9和10显示了石墨烯材料电极首次阴极极化过程中EIS特征随电位的变化. 开路电位(3.0 V)下的Nyquist图由一个高频区域的半圆(HFA)和低频区域的一段圆弧组成. 由SEM和CV结果可知, 石墨烯材料电极表面不存在初始的SEI膜, 而且在开路电位时也不存在SEI膜的成膜过程, 因而高频区域半圆只能归因于接触阻抗, 低频区域的圆弧则反映了此时石墨烯材料电极的阻滞电极特性, 这与石墨材料的研究结果相一致^[23,24].

随着电极极化电位降低, 当电位高于0.9 V时, EIS的谱特征基本保持不变. 0.8~0.55 V之间, EIS的Nyquist图主要由3部分组成, 即HFA, 中频区域半圆(MFA)和低频区域的斜线. 根据Aurbach等人^[25-30]对石墨类材料的研究结果, 高频区域半圆与锂离子通过SEI膜的迁移有关, 中频区域半圆与电荷传递过

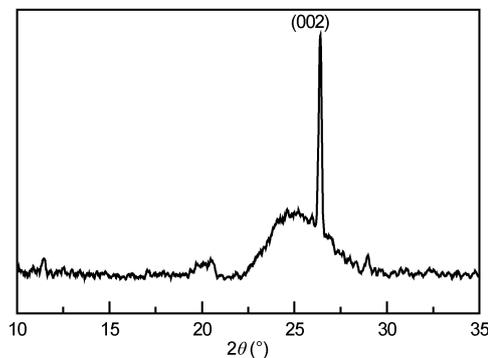


图8 石墨烯材料电极经历15周电化学循环后的XRD图

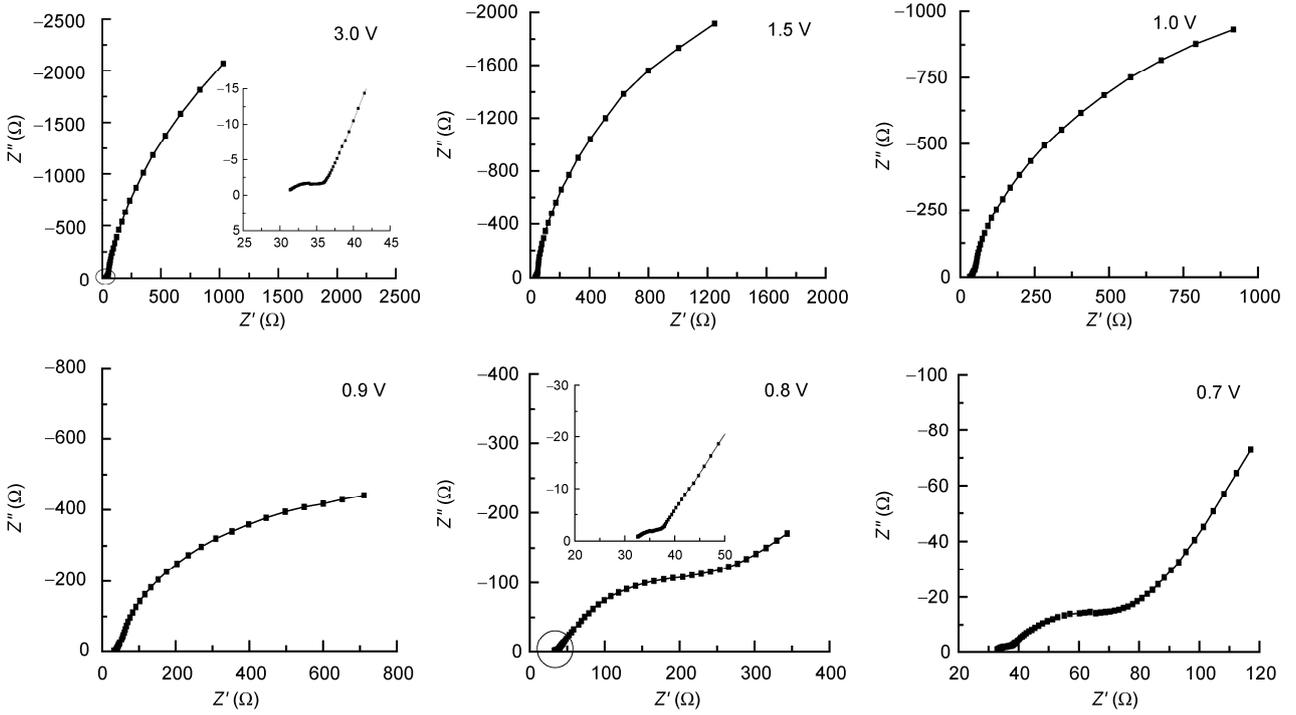


图 9 石墨烯材料电极首次阴极极化过程的 EIS 随电极极化电位 3.0-0.7 V 的变化
插图为 10^{-4} -4.5 Hz 区域的放大图

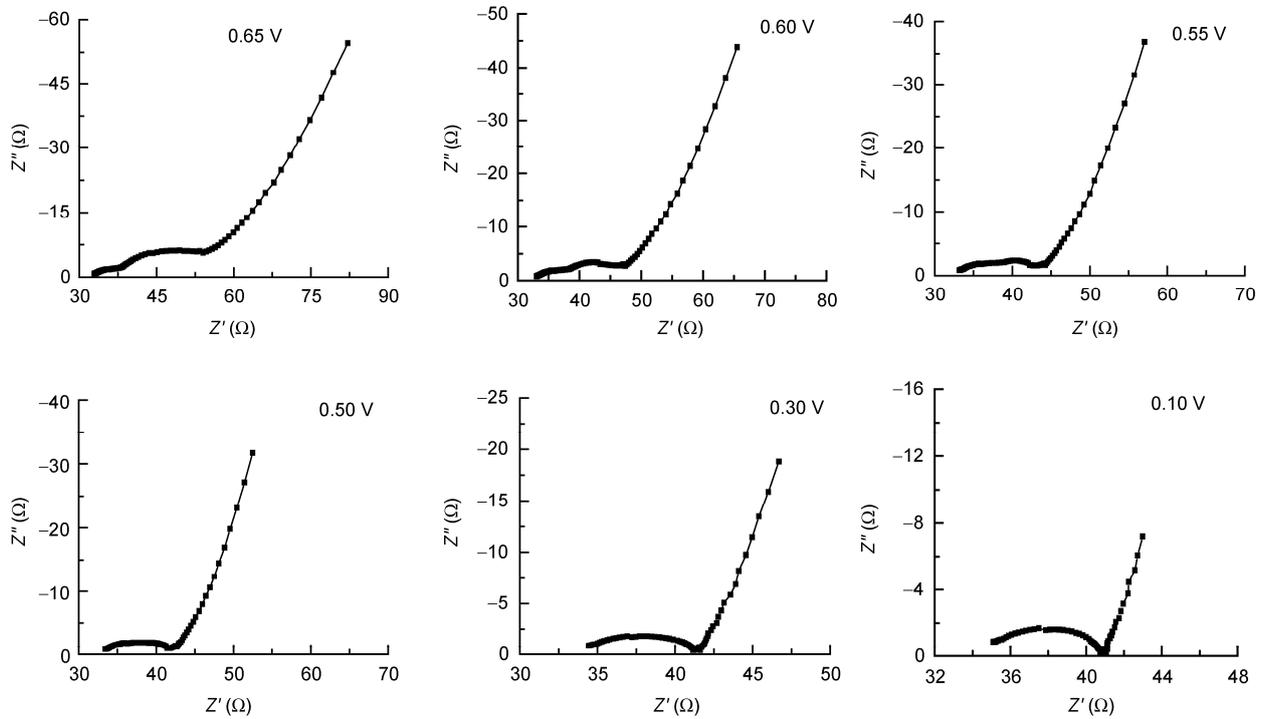


图 10 石墨烯材料电极首次阴极极化过程的 EIS 随电极极化电位 0.65-0.1 V 的变化

程有关, 而低频区域的斜线则反映了锂离子在石墨电极中的固态扩散过程. 考虑到电极极化电位高于 0.9 V 时, EIS 的 Nyquist 图高频区域就存在一个初始半圆这一事实, 可以推测在本研究中高频区域半圆除与锂离子通过 SEI 膜的迁移有关外, 还与接触阻抗有关. 电极极化电位进一步的降低过程中, 0.5 V 以下, EIS 的 MFA 和 HFA 逐渐相互融合为一个半圆.

2.5 等效电路的选取

根据本文的研究结果, 我们提出石墨烯材料电极首次阴极极化过程中的 EIS 等效电路, 如图 11 所示. 其中 R_s 代表欧姆电阻, R_1 代表 SEI 膜电阻和接触电阻, R_{ct} 为电荷传递电阻. 与 SEI 膜和接触阻抗相关的电容 C_1 , 双电层电容 C_{dl} 以及扩散阻抗分别用恒相角元件(CPE) Q_1 , Q_{dl} 和 Q_d 表示. CPE 能够表征复合电极的非理想行为(材料的多孔性, 电极表面的粗糙程度), 比较适合模拟石墨类电极^[31,32]. 根据 EIS 低频区域是否存在与扩散相关的斜线, 通过添减 Q_d 实现对不同电位下 EIS 的拟合. 图 11 所示的等效电路能较好地拟合不同电位下的 EIS 实验数据.

2.6 高频区域内数值的变化

图 12 为石墨烯材料电极首次阴极极化过程 R_1 随电极极化电位降低的变化. 在石墨烯材料电极首次

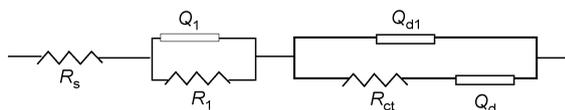


图 11 石墨烯材料电极首次阴极极化过程 0.8 V 以下的 EIS 等效电路

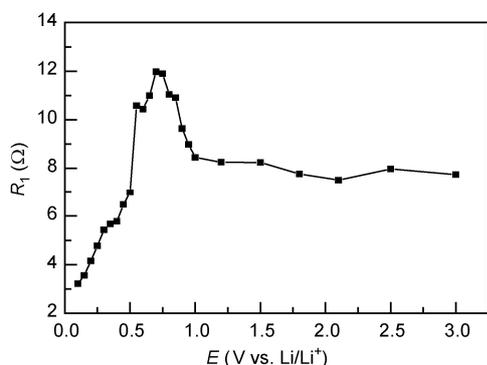


图 12 石墨烯材料电极首次阴极极化过程中 R_1 随电极极化电位降低的变化

阴极极化过程中, 3.0~1.0 V 之间 R_1 基本不变, 表明当电极极化电位高于 1.0 V 时, 在石墨负极表面不存在电解液组分的分解, 还原形成 SEI 膜的过程, 这与 CV 的研究结果相一致; 0.95~0.7 V 之间 R_1 迅速增大, 说明 SEI 膜在活性材料表面快速形成, 增厚; 0.7 V 以下, 随着电极极化电位降低 R_1 快速减小, 这可归因于锂离子大量嵌入导致石墨烯材料体积膨胀, 从而使石墨烯片层之间以及石墨烯材料和集流体间的接触性变好, 电极的接触阻抗减小.

2.7 电荷传递电阻与电极电位的关系

锂离子在石墨烯材料电极中的嵌入脱出过程可以表示为



假定正向反应(锂离子嵌入反应)的速率正比于 $c_T(1-x)$ 和电极表面溶液中的锂离子浓度 (M^+), 这里 $c_T(1-x)$ 表示 Li_xC_3 内待嵌入的自由位置, c_T 为在石墨烯材料中锂离子的最大嵌入浓度 (mol/cm^3), x 为嵌锂度 (intercalation level); 反向反应(锂离子脱出反应)速率正比于 $c_T x$, $c_T x$ 为已被锂离子占有的位置. 因此正向反应速率 r_f 和反向反应速率 r_b 可以表示为^[33]

$$r_f = k_f c_T (1-x) M^+ \quad (2)$$

$$r_b = k_b c_T x \quad (3)$$

从而

$$i = r_f - r_b = nF c_T [k_f (1-x) M^+ - k_b x] \quad (4)$$

式中 n 为反应中转移的电子数, F 为法拉第常数.

锂离子嵌入引起的石墨烯材料电极的摩尔嵌入自由能的变化 ΔG_{int} 可表示为

$$\Delta G_{int} = a + gx \quad (5)$$

式中 a 和 g 分别为与每个嵌入位置周围嵌基的相互作用, 两个邻近的嵌入锂离子之间相互作用有关的常数. 按照活化络合物理论, 并考虑上述锂离子嵌入引起的石墨烯材料电极的摩尔嵌入自由能变, 则 k_f 和 k_b 与电位的关系为

$$k_f = k_f^0 \exp \left[\frac{-\alpha (nFE + \Delta G_{int})}{RT} \right] \quad (6)$$

$$k_b = k_b^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)(nFE + \Delta G_{int})}{RT} \right] \quad (7)$$

其中 α 为电化学反应对称因子, k_f^0 和 k_b^0 分别为由化学因素决定的正向和反向反应的反应速率常数, 它由化学因素决定的反应活化能的关系可由 Arrhenius

公式给出^[34]:

$$k_f^0 = A_f \exp\left(\frac{-\Delta G_{0c}}{RT}\right), \quad (8)$$

$$k_b^0 = A_b \exp\left(\frac{-\Delta G_{0a}}{RT}\right), \quad (9)$$

将(6)式和(7)式代入(4)式中可得

$$i = nFc_T k_f^0 (1-x) M^+ \exp\left[\frac{-\alpha(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right] - nFc_T k_b^0 x \exp\left[\frac{(1-\alpha)(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right]. \quad (10)$$

在平衡时, $E=E_e$, 总电流 $i=0$, 因此交换电流密度 i_0 可表示为

$$i_0 = nFc_T k_f^0 (1-x) M^+ \exp\left[\frac{-\alpha(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right] = nFc_T k_b^0 x \exp\left[\frac{(1-\alpha)(nFE + \Delta G_{int})}{RT}\right], \quad (11)$$

从而

$$i_0 = nFc_T k_0 (M^+)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha, \quad (12)$$

其中 k_0 为标准反应速率常数, 它与系统标准电极电位 E_0 有如下关系:

$$k_0 = k_f^0 \exp\left[\frac{-\alpha(nFE_0 + \Delta G_{int})}{RT}\right] = k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)(nFE_0 + \Delta G_{int})}{RT}\right]. \quad (13)$$

电荷传递电阻被定义为

$$R_{ct} = RT/nFi_0, \quad (14)$$

将(10)式和(12)式代入(14)式可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_T k_0 (M^+)^{(1-\alpha)} (1-x)^{(1-\alpha)} x^\alpha}. \quad (15)$$

如果假定锂离子在嵌合物电极中的嵌入脱出过程是可逆的, 则 $\alpha=0.5$, (15)式可转换为

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_T k_0 (M^+)^{0.5} (1-x)^{0.5} x^{0.5}}, \quad (16)$$

(16)式预示, 当 $x=0.5$ 时, R_{ct} 存在极小值; 当 $x<0.5$ 时, R_{ct} 随 x 增大而减小; 当 $x>0.5$ 时, R_{ct} 随 x 增大而增大, 即 R_{ct} 随电极极化电位的降低会呈现先减小而后增大的趋势. 从图 13 可以看出, 公式(16)能够很好地解释 R_{ct} 随 E 降低发生变化的实验结果.

如果假定 Li_xC_3 中不存在锂离子之间和锂离子与嵌锂空位之间的相互作用, 即锂离子的嵌入过程可

用 Langmuir 嵌入等温式(Langmuir insertion isotherm)描述时, 锂离子嵌入度 x 与电极电位 E 应具有如下关系^[35]:

$$x/(1-x) = \exp[f(E - E_0)], \quad (17)$$

其中 $f = F/RT$ (式中, R 为气体常数, T 为热力学温度), E 和 E_0 分别为平衡状态下电极的实际和标准电极电位. 锂离子在嵌合物电极中的嵌入初期或脱出末期(对应于高电极极化电位下), 此时嵌合物电极活性材料中的锂离子非常少, 也就是说嵌锂度 $x \rightarrow 0$, 此时(17)式可化简为

$$x = \exp[f(E - E_0)], \quad (18)$$

将(18)式代入(17)式可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_T k_0 (M^+)^{(1-\alpha)} \exp[-\alpha f(E - E_0)]}, \quad (19)$$

将(19)式进一步变换可得

$$\ln R_{ct} = \ln \frac{RT}{n^2 F^2 c_T k_0 (M^+)^{(1-\alpha)}} - \alpha f(E - E_0), \quad (20)$$

(20)式表明, 在高电极极化电位下, $\ln R_{ct} - E$ 呈线性变化关系. 从图 13(b)可以看出, 1.0~0.5 V 之间 $\ln R_{ct}$ 与 E

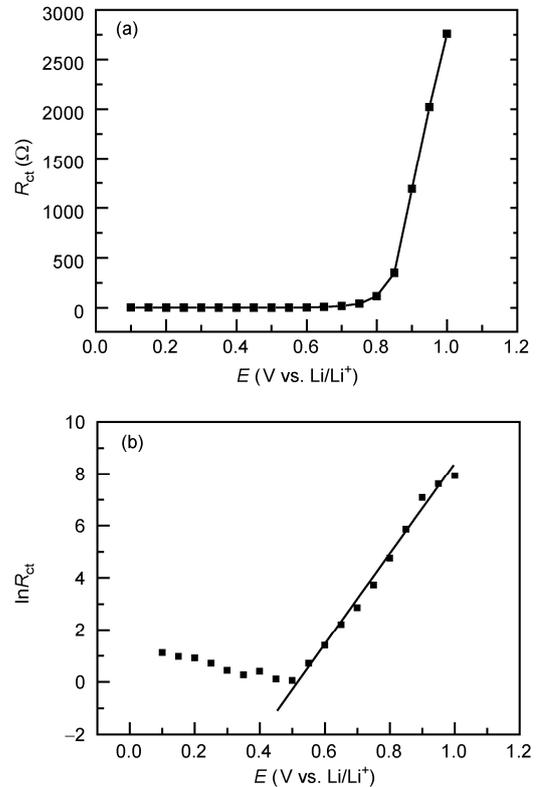


图 13 石墨烯材料电极首次阴极极化过程 1.0 V 以下 R_{ct} 和 $\ln R_{ct}$ 随电极极化电位的变化

呈现良好的线性关系,即锂离子在石墨烯材料电极中的嵌入过程可用 Langmuir 嵌入等温式较好地描述.从直线的斜率计算得到锂离子在石墨烯材料电极中电化学嵌入反应的对称因子 α 为 0.446.

3 结论

采用还原氧化石墨法制备了石墨烯材料, XRD, SEM 和 AFM 结果表明,所制备的石墨烯材料层数少

于 10 层.充放电结果表明,石墨烯材料电极具有较高的可逆容量,首次放电容量为 1481.5 mAh/g,充电容量为 601 mAh/g,同时存在较高的首次不可逆容量,不可逆容量主要归因于首次充放电过程中石墨烯材料表面 SEI 膜的形成和充放电循环过程中石墨烯材料的自发堆叠. EIS 结果表明,石墨烯材料表面 SEI 膜在 0.95~0.7 V 之间形成,测得锂离子在石墨烯材料电极中电化学嵌入反应的对称因子 α 为 0.446.

致谢 感谢复旦大学微电子研究院丁士进教授和蓝澜同学在样品形貌表征方面提供的帮助.

参考文献

- 1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 2 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 3 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, 438: 197–200
- 4 Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 563–568
- 5 Banhart F, Ajayan P M. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature*, 1996, 382: 433–435
- 6 Chae H K, Siberio Perez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, 2004, 427: 523–527
- 7 Wang Y, Huang Y, Song Y, et al. Room temperature ferromagnetism of graphene. *Nano Lett*, 2009, 9: 220–224
- 8 Chen J H, Jang C, Xiao S D, et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 206–209
- 9 Partoens B, Peeters F M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Phys Rev B*, 2006, 74: 075404
- 10 Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7752–7778
- 11 Wang G X, Shen X P, Yao J, et al. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon*, 2009, 47: 2049–2053
- 12 Yoo E J, Kim J, Hosono E, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Lett*, 2008, 8: 2277–2282
- 13 Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339
- 14 Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, 45: 1558–1565
- 15 Guo P, Song H, Chen X. Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1320–1324
- 16 Wang C, Li Dan, Too C O, et al. Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries. *Chem Mater*, 2009, 21: 2064–2066
- 17 Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 8535–8539
- 18 庄全超, 田雷雷, 魏国祯, 等. 石墨电极首次阴极极化过程的两电极和三电极电化学阻抗谱研究. *科学通报*, 2009, 54: 1233–1237
- 19 庄全超, 陈作锋, 董全峰, 等. 锂离子电池电解液中甲醇杂质对石墨电极性能影响机制的电化学阻抗谱研究. *高等学校化学学报*, 2005, 26: 2073–2076
- 20 Pan D Y, Wang S, Zhao B, et al. Li storage properties of disordered graphene nanosheets. *Chem Mater*, 2009, 21: 3136–3142
- 21 Wu Z S, Ren W, Gao L, et al. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS Nano*, 2009, 3: 411–417

- 22 Falcao E H L, Blair R G, Mack J J, et al. Microwave exfoliation of a graphite intercalation compound. *Carbon*, 2007, 45: 1364–1369
- 23 Chang Y C, Sohn H J. Electrochemical impedance analysis for lithium ion intercalation into graphite carbons. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 50–58
- 24 Holzapfel M, Martinent A, Allion F, et al. First lithiation and charge/discharge cycles of graphite materials, investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *J Electroanal Chem*, 2003, 546: 41–50
- 25 Levi M D, Aurbach D. Distinction between energetic in homogeneity and geometric non-uniformity of ion insertion electrodes based on complex impedance and complex capacitance analysis. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 2763–2773
- 26 Levi M D, Aurbach D. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 4630–4640
- 27 Aurbach D, Levi M D, Levi E, et al. Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 3024–3034
- 28 Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, et al. The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y host materials ($M = \text{Ni}, \text{Mn}$). *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 1322–1331
- 29 Markovsky B, Levi M D, Aurbach D. The basic electroanalytical behavior of practical graphite-lithium intercalation electrodes. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 2287–2304
- 30 Aurbach D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *J Power Sources*, 2000, 89: 206–218
- 31 庄全超, 陈作峰, 董全峰, 等. 石墨负极首次阴极极化过程的电化学阻抗谱研究. *科学通报*, 2006, 51: 17–20
- 32 Zhang S, Shi P. Electrochemical impedance study of lithium intercalation into MCMB electrode in a gel electrolyte. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 1475–1482
- 33 Barrel G, Diard J P, Montella C. Etuded'un modele de reaction electrochimique d'insertion-i. resolution pour une commande dynamique a petit signal. *Electrochim Acta*, 1984, 29: 239–246
- 34 Li Y, Wu H. Theoretical treatment of kinetics of intercalation electrode reaction. *Electrochim Acta*, 1989, 34: 157–159
- 35 Levi M D, Aurbach D. Frumkin intercalation isotherm — A tool for the description of lithium insertion into host materials: A review. *Electrochim Acta*, 1999, 45: 167–185