

腐殖酸基石墨化材料的制备及其电化学性能

司东永,黄光许,张传祥,邢宝林,陈泽华,陈丽薇,张浩然

(河南理工大学化学与化工学院,焦作 454003)

摘要 以腐殖酸为前驱体,通过高温热处理制备锂离子电池负极材料。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和电化学测试系统对该材料的形貌、微晶结构和电化学性能进行表征。结果表明,腐殖酸基石墨化材料呈现出较为规整的石墨片层结构,且随着石墨化温度的升高,所得材料的石墨化度也越来越高。腐殖酸基石墨化材料均表现出良好的电化学性能,石墨化温度为 2 800 ℃所制备的石墨化材料的首次放电比容量为 356.7 mAh/g,充电比容量为 277.6 mAh/g,首次充放电的库仑效率为 77.81%,在 1C 和 2C 倍率下 50 次充放电循环后的容量保持率分别高达 99.4%、95.9%,是一种理想的锂离子电池负极材料。

关键词 腐殖酸 石墨化材料 锂离子电池 负极材料 电化学性能

中图分类号:TQ424.1 **文献标识码:**A **DOI:**10.11896/j.issn.1005-023X.2018.03.004

Preparation and Electrochemical Performance of Humic Acid-based Graphitized Materials

SI Dongyong, HUANG Guangxu, ZHANG Chuanxiang, XING Baolin,
CHEN Zehua, CHEN Liwei, ZHANG Haoran

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003)

Abstract The lithium-ion battery anode material have been prepared from humic acid through high-temperature heat treatment. The morphology, microcrystalline structure and electrochemical properties of as-prepared activated material were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical testing system. The results indicated that the humic acid-based graphitized materials showed a more regular graphite lamellar structure, and the degree of graphitization of the materials was also getting higher and higher with the increase of graphitization temperature. The humic acid-based graphitized materials all presented good electrochemical performance. The graphitized material with the temperature of 2 800 ℃ had a first discharge specific capacity of 356.7 mAh/g and a charge capacity of 277.6 mAh/g, and the initial coulombic efficiencies was 77.81%. The capacity retention rate after 50 cycles at 1C and 2C rates was as high as 99.4% and 95.9%, respectively. The above results suggest that the humic acid-based graphitized material is an ideal lithium ion battery anode material.

Key words humic acid, graphitized material, lithium-ion batteries, anode material, electrochemical performance

0 引言

锂离子电池具有高电压、高能量、循环寿命长和无记忆效应等优点,广泛应用于电子器件、电动汽车、电动自行车、轨道交通、航空航天、船舶舰艇等交通领域^[1-3]。同时,锂离子电池在大规模可再生能源接入、电网调峰调频、分布式储能、家庭储能、数据中心备用电源、通讯基站、工业节能、绿色建筑等能源领域也展现出较好的应用前景^[4]。负极材料是影响锂离子电池性能的重要因素之一,目前商用的负极材料主要是石墨类碳质材料,根据其结构特性主要可分为三大类:石墨^[5]、易石墨化炭^[6](软炭)和难石墨化炭^[7](硬炭)。但石墨类负极材料的层状结构易导致电解液溶剂离子的共嵌入,引起石墨层状结构的破坏,从而影响石墨负极材料的循环稳定性和库仑效率。同时,石墨的各向异性结构特征限制

了锂离子在石墨结构中的自由扩散,影响了石墨负极材料^[8]的倍率性能,因此难以直接作为负极材料应用到大电流充放电的锂离子电池中。虽然天然石墨在我国资源丰富且储量较大,但是存在分布不均匀、纯度低、开采加工成本高等问题,使得天然石墨精矿的价格居高不下^[9-10]。为了克服石墨类材料作为锂离子电池负极材料的不足,寻找一种绿色环保、经济可行的替代资源已经迫在眉睫。可再生生物质材料^[11]——腐殖酸(HAs)是动植物遗骸经过微生物的分解和转化形成的,广泛分布在土壤、沉积物和天然水中,具有资源丰富、低成本、绿色环保、无毒及碳含量超高等优势^[12-13]。腐殖酸经常被用于评价天然有机物质的降解以及金属氧化物纳米颗粒的运输^[14]。虽然已有可再生生物质被转化为电纺碳纳米纤维并作为电池电极材料的报道^[15-16],但是以资源丰富、价格低廉、绿色环保和孔隙发达的腐殖酸为前驱体制备

基金项目:国家自然科学基金(U1361119;41472127;41372161);河南省高校科技创新团队(16IRTSTHN005);河南省教育厅自然科学研究计划项目(2011B44006);河南理工大学博士基金(B2010-82)

司东永:男,1990年生,硕士研究生,研究方向为锂离子电池负极材料 E-mail:849294938@qq.com 张传祥:通信作者,男,1970年生,博士,教授,博士研究生导师,从事煤基炭材料及电化学应用等方面的教学及研究工作 E-mail:zcx223@hpu.edu.cn

电极材料的研究却鲜有报道。如果能够研究开发出以腐殖酸为前驱体的电极材料,用以代替目前高成本的炭负极材料,必将使锂离子电池的成本下降。鉴于此,本研究以腐殖酸为前驱体,通过高温热处理(先炭化后石墨化)制备锂离子电池负极材料,对所制备材料的形貌、微晶结构和电化学性能进行表征,探究其作为锂离子电池负极材料的可行性。

1 实验

1.1 主要原料及试剂

腐殖酸,山西省临汾市尧都区振兴腐殖酸厂(工业级);聚偏氟乙烯,焦作多氟多股份有限公司(PVDF,电池级);乙炔黑,焦作多氟多股份有限公司(电池级);隔膜,焦作多氟多股份有限公司(Celgard2300,电池级);锂片,天津中能锂业有限公司(Li,电池级);N-甲基吡咯烷酮,上海阿拉丁生化科技股份有限公司(NMP,色谱级);锂离子电池电解液,上海杉杉有限公司(工业级)。

1.2 材料的制备

纯化腐殖酸的制备:①称取一定量的腐殖酸样品,加入盐酸和氢氟酸的混合溶液(体积比为3:1),摇匀静置24 h;②倒掉上层清液,加入去离子水摇匀后静置6 h;③混合物用循环水式真空抽滤器水洗过滤,至呈弱酸性为止;④将过滤物移至鼓风干燥箱内于105℃恒温干燥2 h,即得到纯化腐殖酸样品。

将上述纯化的腐殖酸样品在管式炉中以5℃/min的升温速率,在氮气环境下降至1000℃并保温2 h;将炭化后的腐殖酸样品在高温石墨化炉中以20℃/min的升温速率,在高纯氩气环境下分别升温至2200℃、2400℃、2600℃、2800℃并保温1 h,冷却至室温后即得到腐殖酸基石墨化材料。

1.3 物理表征

采用JSM-6390LV型扫描电子显微镜观察样品的形貌。采用德国BrukerD8 Advane型X衍射仪表征材料的晶体结构,测试条件为:铜靶辐射Cu Kαλ=0.154 nm,管压为40 kV,管流为40 mA,扫描范围为5~90°,步进速率为5(°)/min。

1.4 电化学性能测试

将制备好的腐殖酸基石墨化材料与乙炔黑、PVDF按质量比为8:1:1混合均匀(NMP为溶剂),搅拌成膏状。将膏状物均匀涂覆到铜箔表面,再放入真空干燥箱中在105℃下干燥12 h以上。将处理好的极片用冲孔机制成直径为14 mm的圆形极片,在真空手套箱(99.999%氩气)内组装电池,以金属锂片为对电极,1 mol/L的LiPF₆溶液(V(EC):V(DMC):V(EMC)=1:1:1)为电解液,以Celgard2300作为隔膜,组装成CR2016型扣式电池。装配好的电池放置20 h后备用。

采用深圳新威BTS精度电池测试仪(CT-3008-5V5mA-164)对电池进行恒流充放电和循环性能测试,充放电电压为0.01~2 V,测试温度为25℃。采用上海辰华CHI650E型电化学工作站进行电化学循环伏安测试,扫描速度为0.1 mV/s,循环次数为三次,测试电压范围为0.01~2 V。

2 结果与讨论

2.1 石墨化温度对腐殖酸基石墨化材料结构的影响

图1为山西腐殖酸基石墨化材料(腐殖酸来自山西省临汾市尧都区振兴腐殖酸厂,故称山西腐殖酸)的SEM图。由图1可知,在不同的石墨化温度下,制备的样品呈现出较为规整的类石墨片层结构特征,这是材料自身杂乱无序的结构在高温下规整的结果^[17]。样品表面呈现出类似沉积物的褶皱,这是由于石墨化过程中炉芯温度上升速度过快,样品温度差也加大,热应力也相应增大,使得样品产生裂纹^[7]。随着石墨化温度的升高,颗粒形态也有细微改变,颗粒边缘较为尖锐的棱角逐渐减少,石墨片层结构越来越明显,非常有利于Li⁺“嵌入-脱嵌”反应,相应的储锂机制为“石墨微晶层面嵌锂”^[18]。

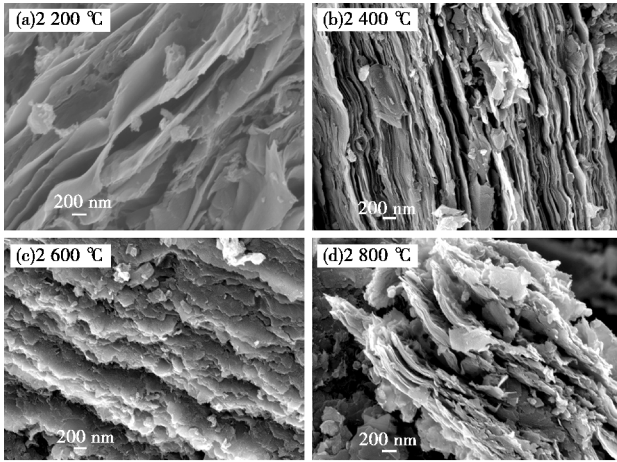


图1 山西腐殖酸石墨化材料的SEM图(2 000×)
Fig.1 SEM patterns of Shanxi humic acid graphitized materials(2 000×)

图2为山西腐殖酸基石墨化材料的XRD谱。由图2可知,随着石墨化温度的升高,腐殖酸基石墨化材料的(002)衍射峰逐渐变得尖锐,强度逐渐增大,半高宽逐渐减小,衍射角逐渐接近石墨晶面衍射峰对应的26.6°, (10)峰向(100)和(101)双肩衍射峰转化。从图2中可以清晰地看出,当石墨化温度为2200℃时,腐殖酸基石墨化材料在54°处已经出现(004)峰,在77°附近开始出现(110)峰,且随着石墨化温度的升高,(004)和(110)峰的强度增大,半高宽减小,说明腐殖酸

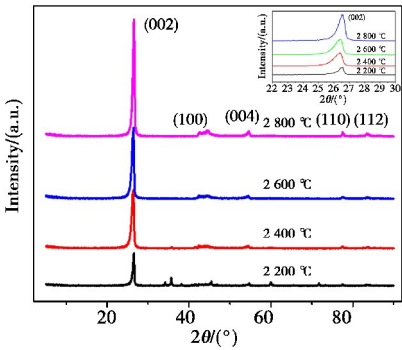


图2 山西腐殖酸石墨化材料的XRD谱
Fig.2 XRD patterns of Shanxi humic acid graphitized materials

基石墨化材料具有良好的石墨晶体结构。(112)衍射峰的出现表明腐殖酸石墨化材料中已形成了三维有序结构,反映出材料的高度结晶性。

2.2 腐殖酸基石墨化材料的电化学性能

图 3 为不同石墨化温度下山西腐殖酸基石墨化电极材料在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线。从图 3 中可以看出,随着石墨化温度的升高,充放电比容量呈增大的趋势,表明热处理温度对腐殖酸石墨化材料的充放电过程影响显著;充放电曲线的形状相似,呈现石墨电极典型的 U 形充放电曲线,石墨化度越高,U 形充放电曲线越明显,这与 XRD 测试中较高的石墨化度吻合。随着热处理温度的升高,石墨片层结构越来越明显,非常有利于 Li^+ “嵌入-脱嵌”反应,腐殖酸基石墨化材料的储锂能力逐渐增强,首次放电比容量由 2 200 $^{\circ}\text{C}$ 时的 258.1 mAh/g 提升至 2 800 $^{\circ}\text{C}$ 时的 356.7 mAh/g,而充电比容量由 162.9 mAh/g 提升至 277.6 mAh/g,首次库仑效率呈增大趋势。首次放电曲线在 0.75 V(相对于 Li^+/Li)左右均存在一个放电平台,这是因为电解液在腐殖酸基石墨化材料表面发生电化学反应,形成了固体电解质膜(SEI膜)^[19],该平台越长,则不可逆容量越多。首次放电曲线在 0.25 V(相对于 Li^+/Li)左右又出现一个较长的放电平台,对应着大量 Li^+ 嵌入负极材料,2 800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下直至放电比容量达到 356.7 mAh/g 时放电终止;充电过程中,电压随着充电比容量的增加而增加,0.25 V 以后充电曲线开始呈直线上升,直至充电比容量达到 277.6 mAh/g 时充电结束,此过程对应于 Li^+ 的脱嵌过程。因此,样品充放电曲线呈 U 形,储锂机制为“石墨微晶层面嵌锂”。

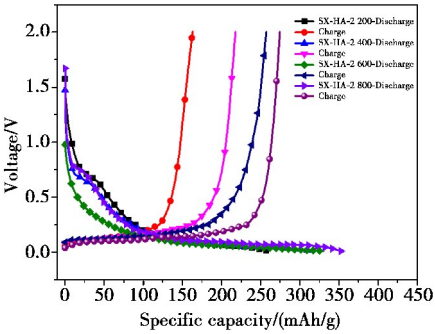


图 3 山西腐殖酸石墨化电极材料在 0.1C 下的首次充放电曲线

Fig.3 The charge/discharge curves of the Shanxi humic acid graphitized electrode materials in the first cycles with the current of 0.1C rate

图 4 为腐殖酸石墨化电极材料作为锂离子电池负极材料在 0.5C、1C、2C 倍率下的循环及倍率性能曲线。表 1 列出了腐殖酸石墨化电极材料在 0.5C、1C、2C 倍率下循环初始容量及 200 次循环之后的容量保持率。从图 4 和表 1 中可以看出,当电流密度再次降到 0.5C 时,循环 50 次后 2 200 $^{\circ}\text{C}$ 、2 400 $^{\circ}\text{C}$ 、2 600 $^{\circ}\text{C}$ 、2 800 $^{\circ}\text{C}$ 的可逆容量可以恢复到 107.1 mAh/g、114.0 mAh/g、196.6 mAh/g、225.6 mAh/g,四种温度下负极材料容量保持率均有提高,表现出优异的循环稳定性。从图 4 中可知,同一倍率下石墨化温度对可逆容量有显

著的影响,在四种不同充放电倍率下,2 800 $^{\circ}\text{C}$ 石墨化温度下的电极材料都具有最高的可逆容量。随充放电倍率的增加,整体充放电比容量呈现降低趋势,这是因为大倍率下完成一次循环的时间缩短,锂离子来不及扩散到储锂位置就提前完成了充放电,从而导致可逆容量降低。其中,在 1C 倍率下循环 50 次后,2 800 $^{\circ}\text{C}$ 腐殖酸石墨化材料的可逆容量为 197.6 mAh/g,容量保持率高达 99.4%,大倍率性能明显优于天然鳞片石墨及改性石墨^[20];同时在 2C 倍率下循环 50 次后,2 800 $^{\circ}\text{C}$ 腐殖酸基石墨化材料的可逆容量为 144.1 mAh/g,容量保持率为 95.9%,性能基本接近天然鳞片石墨^[20],显示出良好的循环性能及倍率性能。这是由于相对较大的层间距和纳米孔洞等内部缺陷能够有效缓冲电极材料在充放电尤其是大倍率充放电时的尺寸变化,且能够提供更多的可逆储锂空间,减少对电极材料的破坏。此外,大的层间距有利于锂离子在电极材料中的快速传递,减缓了大倍率充放电时容量的衰减,改善了腐殖酸石墨化负极材料的循环性能。因此,高温热处理的腐殖酸基石墨化材料表现出较好的循环性能和倍率性能。

表 1 山西腐殖酸石墨化电极材料在不同电流密度下的放电比容量和容量保持率

Table 1 Discharge specific capacity and capacity retention at different current rates of Shanxi humic acid graphitizing electrode materials

Sample	0.5C mAh/g	1C mAh/g	2C mAh/g	Capacity retention rate
SX-HA-2200	129.1	90.6	30.4	83.0%
SX-HA-2400	126.6	105.6	38.5	89.3%
SX-HA-2600	216.7	138.6	37.0	90.7%
SX-HA-2800	239.4	200.6	150.7	94.2%

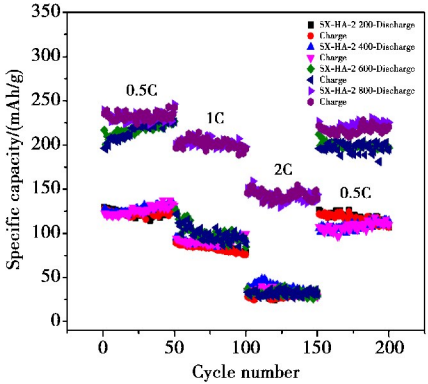


图 4 山西腐殖酸石墨化电极材料的循环及倍率性能曲线(电子版为彩图)

Fig.4 The cycle performance and rate of the Shanxi humic acid graphitized electrode materials

图 5 为 2 600 $^{\circ}\text{C}$ 、2 800 $^{\circ}\text{C}$ 两种腐殖酸基石墨化材料在 0.1 mV/s 时的循环伏安曲线。图 5 中,还原峰 I 对应负极表面膜的形成,主要过程为电解质或者溶剂分子发生还原反应消耗了部分 Li^+ ,这部分消耗的 Li^+ 虽然对嵌锂容量有贡献,但不能可逆脱嵌,造成库仑效率降低,这与首次充放电得到的结果相符;还原峰 II 则对应 Li^+ 在石墨层间的插层过程,而

这部分 Li^+ 可以在充电时脱嵌,并且越集中表示 Li^+ 在石墨层中插层的电压范围越窄,是可逆的。从图 5 中还可以看出,这两种石墨化温度下的三次循环伏安曲线非常相似,不同点在于二者还原峰 I 的不同,图 5(a) 中首次放电的还原峰的面积较大,且覆盖电压范围较广,说明 $2\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 石墨化处理的腐殖酸在首次放电过程中会因为 SEI 膜的形成消耗大量的 Li^+ ,并且形成 SEI 膜的过程很长。相比于图 5(a),图 5(b) 中首次放电的还原峰面积小且峰形较为尖锐,原因可能是石墨化程度高可以有效降低因电解质、溶剂分子反应生成固体电解质膜而造成的容量损失,减少不可逆 Li^+ 的消耗,因而还原峰面积较图 5(a) 小,峰形尖锐表明 $2\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的腐殖酸基石墨化材料可以迅速形成稳定的 SEI 膜。对比图 5(a)、(b) 中前两次循环中的氧化峰可以发现,图 5(b) 中氧化峰第一次和第二二次之间的峰差明显较小,表明 $2\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的腐殖酸基石墨化材料可以有效阻止溶剂的共嵌入,进而防止类石墨片层脱落,显示出良好的电化学特性。上述结果表明,循环伏安曲线与恒电流充放电的实验结果一致。

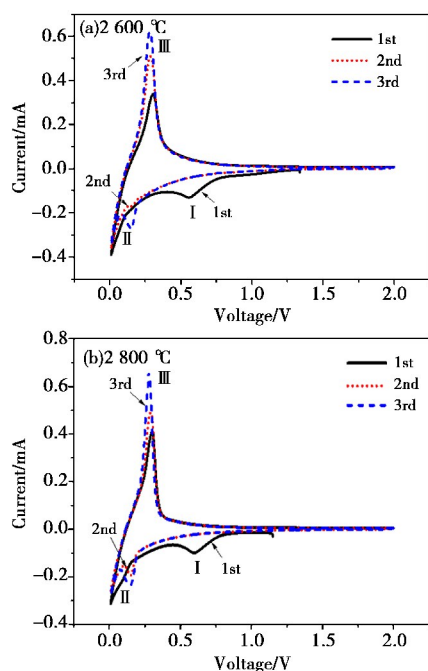


图 5 山西腐殖酸石墨化电极材料的循环伏安曲线

Fig.5 The cyclic voltammetry curve of Shanxi humic acid graphitized electrode material

3 结论

(1) 以山西腐殖酸为前驱体,经过炭化、石墨化处理制得腐殖酸基石墨化材料,石墨化温度对腐殖酸的晶体结构和表面形貌产生了较大的影响:随着石墨化温度的升高,腐殖酸基石墨化材料的石墨化度逐渐升高,出现较为规整的石墨片层结构特征,形成了三维有序结构。

(2) 经过高温热处理制备锂离子电池负极材料,相对 $2\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $2\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $2\,600\text{ }^\circ\text{C}$,石墨化温度为 $2\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,首次放电比容量为 356.7 mAh/g ,充电比容量为 277.6 mAh/g ,首次充放电的库仑效率为 77.81% ;在 1C 和 2C 倍率下 50 次充放电循环后的容量保持率分别高达 99.4% 、 95.9% ;说明石墨

化温度的升高有助于提高腐殖酸基石墨化材料的电化学性能。

(3) 腐殖酸基石墨化材料明显的层状结构为锂离子提供了足够的储锂空间,体现出典型的石墨微晶层间储锂机制,充放电平台低而平缓,充放电曲线呈 U 形,在 1C 倍率下倍率性能明显优于天然鳞片石墨及改性石墨,在 2C 倍率下倍率性能基本接近天然鳞片石墨,充放电特性相对稳定,表现出较好的循环性能和倍率性能。

参考文献

- 1 Tarscon J M, Rrmand M. Review article issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414: 359.
- 2 Armand M, Tarascon J M. Buliding better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652.
- 3 Xiao Q, Fan Y, Wang X, et al. A multilayer Si/CNT coaxial nanofiber LIB anode with high areal capacity[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 2(7): 655.
- 4 Lv Y C, Li H. Review of basic problems about electrochemical energy storage[J]. Electro-chemistry, 2015, 21(5): 412(in Chinese).
吕迎春,李泓.电化学储能基本问题综述[J].电化学, 2015, 21(5): 412.
- 5 Sun X L. Preparation and electrochemical performance of carbon anode materials for lithium-ion battery[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2010(in Chinese).
孙学亮.锂离子电池碳负极材料的制备及其电化学性能的研究[D].秦皇岛:燕山大学, 2010.
- 6 Zhang Y G. Modification and surface treatment of carbon materials used as anode lithium ion secondary battery [D]. Tianjin: Tianjin University, 2004(in Chinese).
张永刚.锂离子电池炭负极材料的改性修饰[D].天津:天津大学, 2004.
- 7 Wang W Y. Study on needle coke coated by phenolic resin used for lithium ion batteries [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007 (in Chinese).
王文燕.酚醛树脂包覆针状焦作为锂离子电池负极材料的研究[D].天津:天津大学, 2007.
- 8 Liu S H, et al. Improving the electrochemical properties of natural graphite spheres by coating with a pyrolytic carbon shell[J]. New Carbon Materials, 2008, 23(1): 30.
- 9 Zhang F L, Zhang S Y, Wu S. Present situation and future prospect of China graphite industry[J]. Carbon Technology, 2015, 34(5): 1(in Chinese).
张福良,张世洋,吴珊.中国石墨产业发展现状及未来展望[J].炭素技术, 2015, 34(5): 1.
- 10 Shen W C, et al. Current situation and development of Chinese graphite industry[J]. China Nonferrous Metals Industry, 2013(2): 1(in Chinese).
沈万慈,等.石墨产业的现状与发展[J].中国非金属矿工业导刊, 2013(2): 1.
- 11 Zhao P, et al. Biotechnology humic acids-based electrospun carbon nanofibers as cost efficient electrodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 203: 66.
- 12 Cheng L, et al. Research progress of humic-acid containing fertilizer [J]. Soil and Fertilizer Sciences, 2011(5): 1(in Chinese).
程亮,等.腐殖酸肥料的研究进展[J].中国土壤与肥料, 2011(5): 1.

- 13 Han G H, et al. High-temperature oxidation behavior of vanadium, titanium-bearing magnetite pellet [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 18(8): 14.
- 14 Qazi U Y, Javaid R. Composite nanostructures with metal components[J]. Advances in Nanoparticles, 2016, 5(1): 27.
- 15 Kim B H, et al. Solvent-induced porosity control of carbon nanofiber webs for supercapacitor [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(23): 10496.
- 16 Jia K, et al. Solution blown aligned carbon nanofiber yarn as supercapacitor electrode [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(12): 4769.
- 17 Zhao Y. Research of graphitized needle coke coated by phenolic resin pyrolytic carbon as anode material for lithium ion battery [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012 (in Chinese).
- 赵跃. 酚醛树脂热解炭包覆石墨化针状焦用于锂离子电池负极材料的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- 18 Tian L L, et al. Insertion and release mechanism of lithium ion in graphene materials [J]. Science China Press, 2011 (18): 1431 (in Chinese).
- 田雷雷, 等. 锂离子在石墨烯材料中的嵌入脱出机制 [J]. 科学通报, 2011(18): 1431.
- 19 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.
- 20 Guo D C, et al. Preparation and electrochemical performance of expanded graphites as anode materials for a lithium-ion battery [J]. New Carbon Materials, 2015, 30(5): 419 (in Chinese).
- 郭德超, 等. 微膨石墨锂离子电池负极材料的制备及电化学性能 [J]. 新型炭材料, 2015, 30(5): 419.
- (责任编辑 何 欣)
- ~~~~~
- (上接第 367 页)
- 15 Lefèvre M, Proietti E, Jaouen F, et al. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells [J]. Science, 2009, 324: 71.
- 16 Peng H, Hou S, Dang D, et al. Ultra-high-performance doped carbon catalyst derived from o-phenylenediamine and the probable roles of Fe and melamine [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 158: 60.
- 17 Wu G, Johnston C M, Mack N H, et al. Synthesis-structure-performance correlation for polyaniline-Me-C non-precious metal cathode catalysts for oxygen reduction in fuel cells [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 11392.
- 18 Wu G, More K L, Johnston C M, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt [J]. Science, 2011, 332: 443.
- 19 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- 20 Lin Senhao, Song Tingwen, Wan Honghe, et al. Ion beam effects in polyaniline films [J]. Acta Polymerica Sinica, 1994 (1): 48 (in Chinese).
- 林森浩, 荣廷文, 万洪和, 等. 聚苯胺薄膜的离子束效应 [J]. 高分子学报, 1994(1): 48.
- 21 Lu Min. Properties and applications of polyaniline [J]. Journal of Functional Materials, 1998(4): 353 (in Chinese).
- 陆珉. 导电聚苯胺(PAn)的特性及应用 [J]. 功能材料, 1998(4): 353.
- 22 Wang G, Jiang K, Xu M, et al. A high activity nitrogen-doped carbon catalyst for oxygen reduction reaction derived from polyaniline-iron coordination polymer [J]. Journal of Power Sources, 2014, 266(10): 222.
- 23 Faubert G, Côté R, Guay D, et al. Activation and characterization of Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(14-15): 1969.
- 24 Casanovas J, Ricart J M, Rubio J, et al. Origin of the large N 1s binding energy in X-ray photoelectron spectra of calcined carbonaceous materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(34): 8071.
- 25 Wagner C D, Riggs W W, Davis L E, et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy [M]. USA: Perkin-Elmer corporation Physical Electronics Division, 1979: 219.
- 26 Cochet M, Maser W K, Benito A M, et al. Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "In-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction [J]. Chemical Communications, 2001, 16: 1450.
- 27 Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite [J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3): 1126.
- (责任编辑 汪禹汛)