

储能材料与器件

三元锂离子电池氢气产生原因探索

袁雪芹, 杨雷

(皖西学院, 安徽 六安 237012)

摘要: 本工作通过气相色谱(GC)和可充电对称锂离子电池探索了三元锂离子电池(LIBs)中 H_2 产生的原因。除了公认的氢气是由电池中微量水分还原产生之外, 本工作则主要是探索质子电解质氧化物($R-H^+$)和碳酸酯解离成 H^+ 两种氢气产生机理对于三元锂离子电池是否成立。鉴于 $R-H^+$ 作为正负极间的关联产物沉积在负极表面, 分别制备了具有充放电能力的石墨/石墨负极软包对称电池、NCM/NCM($LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 被定义为NCM)正极软包对称电池以及石墨/NCM软包全电池, 经过常温循环以及过充测试后, GC结果显示 H_2 产生于软包全电池以及负极对称电池, 而正极对称电池中没有。此结果侧面验证了 $R-H^+$ 机理成立, 即 H_2 由正极端生成沉积在负极表面的产物 $R-H^+$ 还原所产生, 因此单独的正极对称电池无 H_2 产生。为了排除电池中微量水分还原产生氢气对 $R-H^+$ 机理验证的干扰, 选择循环以后未产生氢气的正极对称电池, 加入微量水分再循环后, GC结果检测到氢气。说明对称电池中原本微量水分对最终产生氢气的结果影响可忽略不计。最后, 选择了正极对称电池对碳酸酯解离成 H^+ 产氢机理进行验证, 根据前面的实验结论, 此体系可排除 $R-H^+$ 以及水分对最终产氢结果的影响。高温存储及高温过充测试后, 正极对称电池循环后内部均未检测到 H_2 , 因此碳酸酯解离成 H^+ 产氢机理不成立。

关键词: 气相色谱; 对称电池; H_2 ; $R-H^+$; H^+

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0222

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2021) 01-150-06

Exploration of the cause of hydrogen generation in NCM lithium-ion batteries

YUAN Xueqin, YANG Lei

(West Anhui University, Liu'an 237012, Anhui, China)

Abstract: In this work, gas chromatography (GC) and rechargeable symmetrical lithium-ion batteries were used to explore the causes of H_2 generation in NCM lithium-ion batteries (LIBs). In addition to determining whether H_2 is produced by the reduction of trace water in the battery, this paper explores whether the H_2 generation mechanisms for NCM LIBs are best described as arising from the proton electrolyte oxide ($R-H^+$) or carbonate dissociation into H^+ . Considering that $R-H^+$ deposited on the negative electrode is the related product between the positive and negative electrodes, the graphite/graphite negative symmetrical cell (NSC), the NCM/NCM ($LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ is defined as NCM) positive symmetrical cell (PSC), and graphite/NCM pouch cell (PC) with charge and discharge capacity were prepared. After a room temperature cycling test and an overcharge test, the GC results indicated that H_2 was produced in the soft package full cell and the negative symmetrical battery, but not in the positive symmetrical battery. This result supports the $R-H^+$ mechanism, where H_2 is produced by the reduction of the $R-H^+$ deposited on the negative electrode, so in the positive symmetrical cell, no H_2 is

收稿日期: 2020-06-23; 修改稿日期: 2020-07-14。

基金项目: 安徽省自然科学基金 (1908085QE180), 皖西学院校级自然重点项目 (WXZR202012), 安徽省大学生创新创业训练项目

(S202010376132)。

第一作者及通信人: 袁雪芹 (1989—), 女, 讲师, 研究方向为锂离子电池材料, E-mail: 22000023@wxc.edu.cn。

produced. In order to eliminate any interfering signal of H_2 produced by the reduction of trace water in the battery, the positive symmetrical battery without H_2 generation after cycles was selected. After adding trace water to the system, H_2 was indeed detected in the GC results. Therefore, H_2 production from trace moisture in the original cells can be ignored. Finally, the mechanism of H_2 production by the dissociation of carbonate to H^+ was tested using the positive symmetric cell. The influence of $R-H^+$ and water on the final H_2 production can be ignored according to the previous experimental results. After a high temperature storage and a high temperature overcharge test, no H_2 was detected in the cathode symmetry battery after cycling, so the mechanism of H_2 production by dissociation of carbonate to H^+ is not the active mechanism.

Key words: gas chromatography; symmetric cells; H_2 ; $R-H^+$; H^+

锂离子电池是绿色电动汽车的核心部件^[1-5]。然而,在电动汽车的长期运行过程中,由于气体膨胀导致电池结构部件失效,经常会发生电解液泄漏,引发安全事故^[6-8]。此外,气相色谱结果表明, H_2 在失效电池的气体成分中所占比例较高^[7-8]。无论是系统中不合格电池的掺入还是电池管理系统(BMS)监测的异常,都迫切需要从 H_2 产气机理的角度进行分析。其中,电极、隔膜和电解液中水分超标是导致锂离子电池产生氢气的主要原因。因为水很容易在1.2 V(vs. Li/Li^+)还原生成 H_2 ($H_2O + e^- \rightarrow OH^- + 1/2 H_2$)^[9]。Wu等^[10]发现当线性碳酸酯在80℃下烧结120 h后检测到 H_2 ,主要是碳酸酯解离成 H^+ 进而产生的。

近年来,提出了一种新的 H_2 产气机制,高温或高电位引起的质子电解质氧化物($R-H^+$)从正极扩散到负极并随后还原成 H_2 ^[9,11],因BMS对电池系统电压或温度监测异常导致。本文采用具有充放电能力的对称锂离子电池,使用在线气体抽取装置成功收集软包电池试验过程中产生的气体进行气相色谱(GC)分析。探索质子电解质氧化物($R-H^+$)和碳酸酯解离成 H^+ 两种氢气产生机理对于三元锂离子电池是否成立。

1 实验

1.1 对称电池制作

本文所用的正负极均为新鲜电极片,极片来自国轩高科动力能源有限公司,三元材料NCM和人造石墨原料分别来自供应商厦门钨业和深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司。用*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和去离子水分别擦去双面涂层正负极片的一侧,于80℃烘箱中干燥4 h,负极片和正极片分别切割成固定尺寸42 mm×53 mm和40 mm×50 mm。

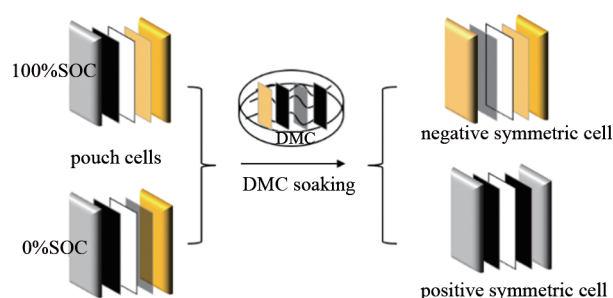


图1 可充电对称电池详细制作图示

Fig.1 Detailed fabrication process of rechargeable symmetrical batteries

为了防止由于负极片膨胀导致极片卷曲无法装配对称电池,应特别注意在擦去负极极片的一侧后,将电池级胶带贴在裸露的铜箔面上。

单层叠片软包电池(65 mA·h)由人造石墨负极和三元正极组成。电解液成分为1 mol/L $LiPF_6$, EC:EMC(质量比3:7,深圳新宙邦科技股份有限公司,EC纯度99.95%,EMC纯度99.9%,水分含量<20 ppm,1 ppm= 10^{-6})。在电解液填充之前,将正负电极片在干燥箱中80℃真空干燥10 h。软包电池注液量为0.5 g。所有电池以C/20倍率循环一周,然后以C/10倍率循环3周(电压范围为3~4.2 V)。筛选出具有近似容量的电池,在无恒定电压的情况下充电至4.2 V(100%SOC),并以C/10放电至3 V(0%SOC),之后拆解电池。拆解后的极片经DMC浸泡后,在100%SOC和0%SOC状态下从电池上拆下的正(负)极片重新组装成正极(负)对称电池。因对称电池极片内部嵌锂量的不同,可实现锂离子电池的充放电能力^[12-14]。以上实验均在-50℃的露点下完成。详细过程如图1所示。

1.2 GC在线气体测试装置

由于单层叠片软包电池产气量低,无法直接取

气进行气相色谱检测。于铝塑膜中插入一根聚丙烯(PP)管以抽取气体,并通过T型硅胶塞密封PP管。气相色谱采样针可多次通过硅胶塞抽气,同时保证密封性。该器件的成功制作应注意以下三点:①管子材质与铝塑膜内密封层材质相同,均为PP材质;②PP管内径(4 mm×2.5 mm)与T型硅胶塞外径(2.5 mm)相同;③铜线(直径约0.5 mm)应插入PP管内,保证PP管和铝塑膜密封后预留采气通道,铝塑膜密封条件为185℃热压20 s,最终在线采气装置见图2。



图2 软包电池在线采气装置

Fig.2 On-Line gas extraction device for pouch cells

1.3 平行实验设计

为了探索三元锂离子电池中 H_2 产生原因,本文设计了三组平行实验,并用气相色谱法检测其生成的气体成分:①制作石墨/石墨负极对称电池,分离出负极产气成分,排除来自正极产生的气体成分干扰,因组装的石墨极片是从化成并循环以后的全电池上拆解下来的,因此,负极表面可能残留有正极在负极表面沉积的产物 $R-H^+$;②制作NCM/NCM正极对称电池,分离出正极产气成分,排除来自负极产气成分干扰,并同时监测正极对称电池氧化还原过程产生的气体成分;③石墨/NCM软包全电池,以查看石墨负极和NCM正极产生的气体总成分,包括电极间交叉反应有关的任何气体。采用气相色谱法(岛津GC Nexis 2030)分析采样气体的成分,检测器为势垒放电电离检测器(BID)。气相色谱烘箱的温度设定为300℃,氦气被用作载气。气体的保留时间(RT)为20 min。试验测试后,用500 μ L进样针插入软包电池PP管中的硅胶塞收集内部产生的气体,然后立即注入GC设备测试。

2 结果与讨论

2.1 对称电池充放电电压范围的确定

可充放电的对称电池是从两个容量相近(容量为 Q)但SOC不同的两只电池上拆解组成的。如A和B两只电池,若A电池为100%SOC, B电池为0%SOC。将两只电池拆解后组装成负极对称电池,负极对称电池容量为 Q ,同理,组装成的正极对称电池容量仍为 Q 。因此,在选定的电压范围内,正负极对称电池的充放电容量应与全电池相近。

正极对称电池由拆解的100%SOC和0%SOC的正极片组成。当正极对称电池从满态降低到半态(即50%SOC)时,正极对称电池的电压应为0 V。为了充分利用额外的50%SOC容量,应加载负电压以提供额外的能量以促进 Li^+ 的迁移。因此,正极对称电池的电压范围应在0 V两侧对称分布。

当正极对称电池充满电时,电极一侧为完全脱锂态,一侧为完全嵌锂态,因此可通过对应正极材料扣式电池满电(完全脱锂态)和空电态(完全嵌锂态)之间的电势差获得其大致电压范围。同理,可得负对称电池的电压范围。全电池3~4.2 V对应的正负极扣式半电池的正常电压范围分别为3~4.25 V和0.005~2 V。则正负极对称电池的电压范围暂定为-1.2~1.2 V和-2~2 V。

综上,对称调整电压范围,使对称电池容量与全电池容量保持一致。最后,正极对称电池的电压范围为-1~1 V,负极对称电池的电压范围为-2~2 V^[12-15]。相应的充放电曲线图如图3所示。

2.2 在不同实验环境和体系下产生的气体成分分析

为了得到可靠的实验结论,选择了常规的0.1 C/0.1 C循环试验和异常过充试验。实验体系由正极对称电池、负极对称电池和全电池组成。

以0.1 C/0.1 C倍率循环20次后,三个体系产生的气体如图4和表1所示。

图4中,y轴的值表示检测气体的百分比组成。全电池和负极对称电池均产生 H_2 ,而正极对称电池均未产生 H_2 。综上,与先前结果不同的是, $R-H^+$ 可以在正常电压范围内产生,过充或高温并非形成 $R-H^+$ 的必要条件。图中标记的气体成分(图4)由相应的标准光谱数据库确定。标准混合气体样品含有锂电池中常见的10种气体,包括 H_2 、 O_2 、 N_2 、

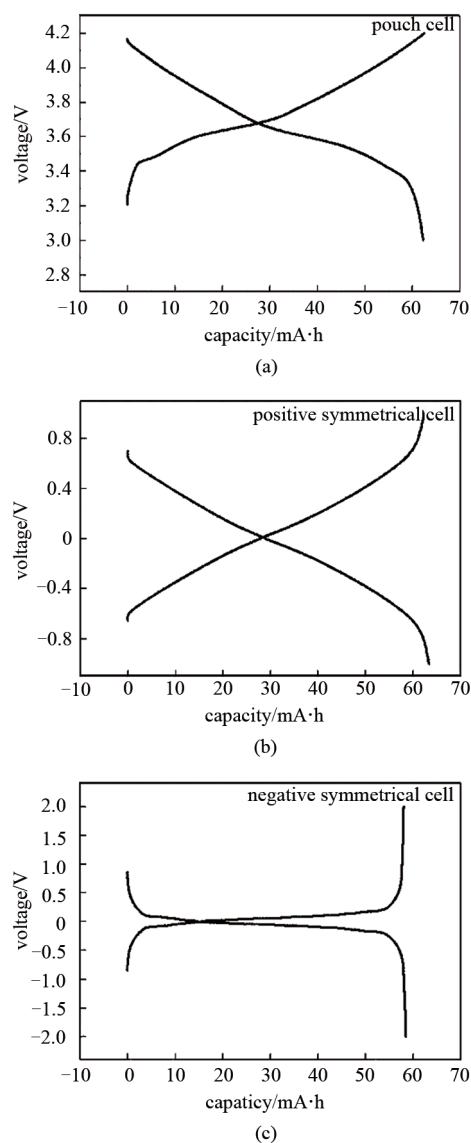


图3 软包全电池、正极对称电池及负极对称电池的充放电曲线图

Fig.3 The voltage-capacity plots of PC, PSCs and NSCs, respectively

CH_4 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 和 C_3H_8 ^[16-17]。其中，未知气体体积分数小于0.8%，计算总比例时去除。此外，由于锂离子电池气体中不含 N_2 ，气相色谱数据中检测到 N_2 可能因气体抽取过程中引入空气所致，因此本文中的 O_2 体积占比扣除了空气中的占比(氮气和氧气的体积比为81.17:18.83，详细结果见表1)。

同时，图5为3个体系循环20周后测试的的阻抗谱图。所有的EIS测试都是在50% SOC下完成的。全电池、负极对称电池和正极对称电池对应的

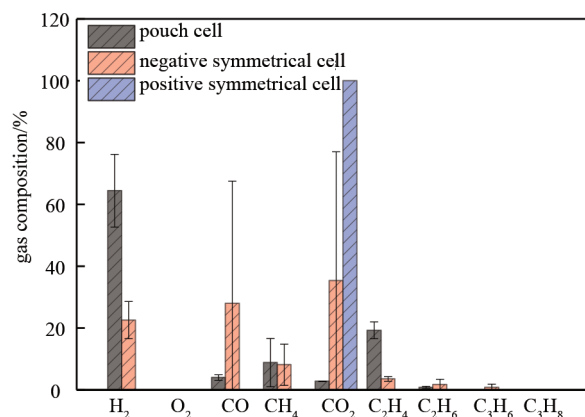


图4 0.1 C/0.1 C倍率循环20周后，GC色谱检测到的全电池、负极对称电池及正极对称电池中所生成的气体成分

Fig.4 Composition of the detected GC gases from the PC, NSC, and PSC at 0.1 C rate after 20 cycles

表1 0.1 C/0.1 C倍率循环20周后，GC色谱检测到的全电池、负极对称电池及正极对称电池中每个电池所生成的详细气体成分

样品	PC1	PC2	NSC1	NSC2	PSC1	PSC2
H_2	56.10	72.72	18.32	26.81	0.00	0.00
O_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	4.63	3.36	55.90	0.00	0.00	0.00
CH_4	14.32	3.29	12.84	3.40	0.00	0.00
CO_2	2.72	2.74	5.90	64.82	100.00	100.00
C_2H_4	21.19	17.33	4.09	2.96	0.00	0.00
C_2H_6	1.04	0.56	2.96	0.48	0.00	0.00
C_3H_6	0.00	0.00	0.00	1.53	0.00	0.00
C_3H_8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

电压分别为3.65 V、0 V和0 V。高频区域半圆是由SEI膜阻抗引起的，位于中频区域的半圆对应于电荷转移阻抗 R_{ct} ， R_{ct} 是影响电池性能的一个重要因素^[16, 18-21]。由于对称电池中有两个相同的电极，其值等于 $2R_{ct}$ 。如表2所示，全电池、负对称电池、正对称电池的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为1.98、1.92和 0.86Ω 。与负极对称电池相比，全电池表现出较高的 R_{ct} 值。因为 R-H^+ 在全电池内不断生成和消耗，副产物不断在负极表面堆积，在很大程度上阻碍了锂离子的穿梭。相比之下，正极对称电池中没有 R-H^+ ，因此没有相应的副产物沉积， R_{ct} 阻抗最小^[16, 18]。

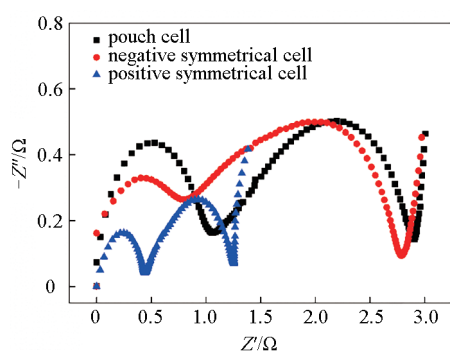


图5 全电池、负极对称电池及正极对称电池在0.1 C/0.1 C倍率循环20周后, 室温25 °C下测试其半电态(对应电压分别为3.65 V、0 V和0 V)下阻抗谱图

Fig.5 The area-specific Nyquist plots of pouch cell, negative electrode symmetric cells, and positive electrode symmetric cells respectively measured at 3.65 V, 0 V and 0 V after 20 cycles at 25 °C

表2 全电池, 负极对称电池及正极对称电池阻抗谱拟合结果

Table 2 The fitted impedance parameters for pouch cell, negative electrode symmetric cells, and positive electrode symmetric cells

样品	R_s/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω
全电池	0.59	1.10	1.98
负极对称电池	1.15	1.09	1.92
正极对称电池	0.58	0.42	0.86

接下来, 在这三个体系的基础上, 继续进行过充实验, 过充实验具体步骤为: 电池以1 C倍率充电至1.5 V_{\max} (V_{\max} 为电池充电上限电压), 静置1 h以后无起火、爆炸、漏液现象, 即为通过。三个系统过充实验均通过, 并顺利采集气体进行GC测试。图6和表3中相应的GC结果表明, H_2 在全电池和负极对称电池中生成, 但在正极对称电池中没有。结果与常规循环试验的GC结果一致。此数据计算与图4和表1中的数据计算完全相同。

综上, 经过常温循环以及过充测试后, GC结果均显示 H_2 产生于软包全电池以及负极对称电池, 而正极对称电池中没有。此结果侧面验证了 $R-H^+$ 机理成立, 即 H_2 由正极端生成沉积在负极表面的产物 $R-H^+$ 还原所产生, 因此单独的正极对称电池无 H_2 产生。

为了排除电池中微量水分还原产生氢气对 $R-H^+$ 机理验证的干扰, 选择循环以后未产生氢气的正极对称电池, 注射器插入硅胶塞加入微量

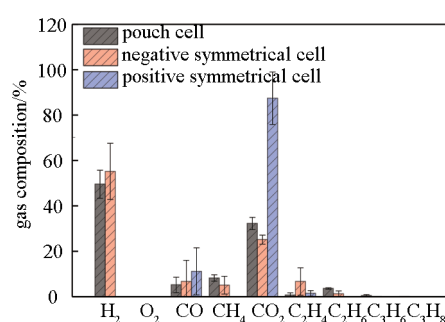


图6 GC色谱检测到的全电池、负极对称电池及正极对称电池过充后所生成的气体成分

Fig.6 Composition of the detected GC gases from the PC, NSC and PSC after overcharge tests

表3 全电池, 负极对称电池及正极对称电池过充后每个电池所生成的详细气体成分

Table 3 Composition of the detected GC gases from the PC, NSC, and PSC after overcharge tests

气体	PC1	PC2	NSC1	NSC2	PSC1	PSC2
H_2	42.64	54.41	46.45	63.96	0.00	0.00
O_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	8.96	2.40	13.26	0.00	12.87	20.57
CH_4	7.71	9.81	2.29	7.81	0.00	0.00
CO_2	34.53	29.29	26.56	23.70	84.98	77.29
C_2H_4	1.81	0.13	10.97	2.39	2.15	2.14
C_2H_6	3.38	3.95	0.38	2.13	0.00	0.00
C_3H_6	0.89	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
C_3H_8	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

水分, 0.1 C/0.1 C循环3周后, GC结果检测到氢气(图7)。说明对称电池中原本微量水分对最终产生氢气的结果影响可忽略不计。

接下来, 进一步探讨了碳酸盐解离成 H^+ 的机理。文献报道, H_2 是由碳酸酯溶剂在80 °C下储存

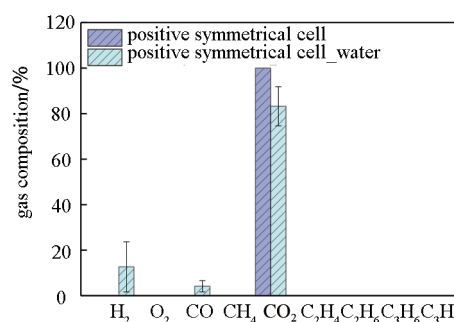


图7 正极对称电池注入微量水0.1 C/0.1 C循环3周后GC测试结果

Fig.7 GC results of positive symmetrical battery injected with trace water after three cycles at 0.1 C

120 h后产生的^[10]。综合前期的实验结果,选择了正极对称电池来消除水分和 R-H^+ 机理对碳酸盐解离成 H^+ 机理验证结果的干扰,并对正极对称电池进行了高温储存和高温过充试验,均未产生氢气。因此,碳酸盐解离成 H^+ 机理不成立。

3 结 论

(1) 在20个循环或过充实验后,GC结果表明,全电池和负极对称电池均产生 H_2 ,而正极对称电池无 H_2 。侧面证明了质子电解质氧化物(R-H^+)的存在,即 R-H^+ 作为正负极间的关联产物,由正极生成,沉积在负极被还原产生氢气,因此单独的正极对称电池无 H_2 产生。正极对称电池电极表面副产物沉积量较少,循环20周后其电荷转移阻抗最小。

(2) 正极对称电池循环20周后,重新注入微量水分继续循环3周,GC结果检测到 H_2 ,说明对称电池内部原有的微量水分对测试结果的影响可忽略。

(3) 选择正极对称电池进一步验证碳酸盐解离成 H^+ 机理。综上,正极对称电池可排除微量水分及 R-H^+ 对碳酸盐解离成 H^+ 机理产生氢气验证结果的影响。即使经过高温储存和高温过充试验,正极对称电池未有氢气产生。因此,碳酸盐解离成 H^+ 机理不成立。

参 考 文 献

- [1] KIM T, SONG W, SON D Y, et al. Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(7): 2942-2964.
- [2] JIANG J, EBERMAN K W, KRAUSE L J, et al. Structure, electrochemical properties, and thermal stability studies of cathode materials in the $x\text{Li}[\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}]\text{O}_2 \cdot y\text{LiCoO}_2 \cdot z\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ pseudoternary system ($x+y+z=1$) [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(9): 1879-1889.
- [3] NITTA N K, WU F X, JUNG T L, et al. Li-ion battery materials: Present and future[J]. *Materials Today*, 2015, 18(5): 252-264.
- [4] YOON C S, CHO M H, LIM B B, et al. Next generation sequencing-based analysis of BRCA1 and BRCA2 genes: Applicability for fast diagnostics of large samples[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(14): 2483-2489.
- [5] STEVENS D A, YING R Y, FATHI R, et al. A brief review: Past, present and future of lithium ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(9): 1364-1370.
- [6] SLOOP S E, KERR J B, KINOSHITA K. The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge[J]. *J Power Sources*, 2003, 119/120/121(1): 330-337.
- [7] BELHAROUAK I, KOENIG G M, AMINE K. Electrochemistry and safety of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and graphite anodes paired with LiMn_2O_4 for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(23): 10344-10350.
- [8] BELHAROUAK I, KOENIG G M, TAN T, et al. Performance degradation and gassing of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ lithium-ion cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 159(8): 1165-1170.
- [9] METZGER M, STREHLE B, SOLCHENBACH S, et al. Origin of H_2 evolution in LIBs: H_2O reduction vs. electrolyte oxidation[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(5): 798-809.
- [10] WU K, YANG J, LIU Y, et al. Investigation on gas generation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cells at elevated temperature[J]. *J Power Sources*, 2011, 237(1): 285-290.
- [11] JUNG R, METZGER M, MAGLIA F, et al. Chemical versus electrochemical electrolyte oxidation on NMC111, NMC622, NMC811, LNMO, and conductive carbon[J]. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8(19): 4820-4825.
- [12] SHEN C, XIONG D, ELLIS L D, et al. Using the charge-discharge cycling of positive electrode symmetric cells to find electrolyte/electrode combinations with minimum reactivity[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(13): 3349-3356.
- [13] KRAUSE L J, JENSEN L D, DAHN J R. Measurement of parasitic reactions in Li ion cells by electrochemical calorimetry[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(7): 937-943.
- [14] XIONG D J, ELLIS L D, NELSON K J, et al. Rapid impedance growth and gas production at the Li-ion cell positive electrode in the absence of a negative electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(14): 3069-3077.
- [15] DAHN H M, SMITH A, BURNS J, et al. User-friendly differential voltage analysis freeware for the analysis of degradation mechanisms in Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(9): 1405-1409.
- [16] XIONG D J, HYNES T, ELLIS L D, et al. Effects of surface coating on gas evolution and impedance growth at $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}]\text{O}_2$ positive electrodes in Li-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(13): 3174-3181.
- [17] KUMAI K, MIYASHIRO H, KOBAYASHI Y, et al. Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81/82(98): 715-719.
- [18] XIONG D J, ELLIS L D, NELSON K J, et al. Rapid impedance growth and gas production at the Li-ion cell positive electrode in the absence of a negative electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(14): 3069-3077.
- [19] XIONG D J, PETIBON R, NIE M, et al. Interactions between positive and negative electrodes in Li-ion cells operated at high temperature and high voltage [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(3): 546-551.
- [20] YUAN X Q, XIN H X, QIN X Y, et al. Self-assembly of SiO_2 /reduced graphene oxide composite as high-performance anode materials for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 155(10): 251-256.
- [21] 庄全超, 徐守冬, 邱祥云, 等. 锂离子电池的电化学阻抗谱分析[J]. *化学进展*, 2010, 22(6): 1044-1057.
- [22] ZHUANG Q C, XU S D, QIU X Y, et al. Diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion batteries[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(6): 1044-1057.