DOI：10.13234/j.issn.2095-2805.2026.7.173 **中图分类号**：TQ15 **文献标志码**：A

鱿鱼墨基多孔碳/Fe_3O_4复合材料的合成及储锂特性

程凤丽[1](中国电源学会会员)，郝恩超[2]
(1.国投检测化工安全技术(山东)有限公司，济南 250102；2.宁德新能源科技有限公司，宁德 352000)

摘要：以鱿鱼墨为生物质碳源制备了具有高比表面积的多孔碳材料，并通过浸渍还原法制备出 Fe_3O_4 与鱿鱼墨基多孔碳 HPBC(highly porous biomass carbon)的复合材料 Fe_3O_4/HPBC。该材料在锂离子电池方面得到了较好的应用，据此研究不同铁离子含量和不同煅烧温度对其电化学性能的影响。最佳比例条件下，制备的 Fe_3O_4/HPBC 复合材料作为锂离子电池负极时，在 0.2 A/g 电流密度下首次放电和充电的比容量分别为 1 590.0 和 961.0 mAh/g、库仑效率为 60%，循环 300 圈后基本不衰减；在 5.0 A/g 电流密度下循环 400 圈后，放电比容量仍能达到 484.0 mAh/g，高于制备的碳材料电极的放电比容量，这表明 Fe_3O_4/HPBC 电极在较大电流密度下，仍具有良好的储锂性能和循环稳定性。

关键词：鱿鱼墨；Fe_3O_4；复合；锂离子电池

Synthesis and Lithium Storage Properties of Squid Ink-based Porous Carbon/Fe_3O_4 Composite Material

CHENG Fengli[1], *Member, CPSS*, HAO Enchao[2]
(1. SDIC Testing Chemical Safety Technology (Shan Dong) Co., Ltd., Jinan 250102, China; 2. Ningde Amperex Technology Limited, Ningde 352000, China)

Abstract: A porous carbon material with high specific surface area was prepared from squid ink as carbon source, and a composite material Fe_3O_4/HPBC of Fe_3O_4 and highly porous biomass carbon (HPBC) was prepared by immersion reduction method. The material was used in lithium-ion batteries. At the same time, the effects of different iron ion content and calcination temperature on the electrochemical properties of the composites were also studied. When the prepared Fe_3O_4/HPBC and carbon composite material is used as the negative electrode of lithium-ion batteries, the specific capacities of initial discharge and charge at 0.2 A/g current density are 1 590.0 and 961.0 mAh/g respectively, the coulombic efficiency is 60%, after 300 cycles the capacity without attenuation. After 400 cycles of 5.0 A/g current density, the specific discharge capacity can still reach 484.0 mAh/g, which is higher than the specific discharge capacity of the prepared carbon material electrode, indicating that the Fe_3O_4/HPBC electrode still has good lithium storage performance and cycle stability under large current densities.

Keywords: Squid ink; Fe_3O_4; composite; lithium-ion batteries

近年来，随着科学技术的发展，锂离子电池已成为能量储存设备的首要选择[1-2]。目前工业生产中主流的负极材料是石墨负极材料[3]，石墨材料来源广、制备流程简单，还具有化学稳定性较好等优点。但是，其理论比容量较低，仅为 372.0 mAh/g，不能满足高容量储能设备的发展要求。因此，研究高比容量的负极材料是锂离子电池材料研发的重点。作为过渡金属氧化物，Fe_3O_4 拥有接近石墨负极 3 倍的比容量(924.0 mAh/g)，其制备过程相对环保，被认为是能够替代石墨负极的负极材料之一[4-5]。

收稿日期：2024-05-14；**修回日期**：2024-08-19，2024-09-20；**录用日期**：2024-09-27；**网络首发日期**：2025-01-06

尽管 Fe_3O_4 作为锂离子电池负极材料具有明显的优势，但仍存在如循环稳定性不理想、大电流密度下的可逆容量有待提高、导电性差等问题[6]。因此，目前研究的热点是改善金属氧化物电极材料存在的缺陷。主要的方式一种是通过制备纳米尺寸的 Fe_3O_4，因为材料的微观形貌及尺寸对材料的电化学性能有着重要影响[7]；另一种是与导电性较好的碳材料复合，如石墨烯[8]、碳纤维[6]、碳气凝胶[9]，但这些碳材料存在成本高昂、容量低、制备方法复杂等缺点。生物质碳材料是近年来兴起的一个利用生物质来制备电极材料的研究方向。生物质具有来源丰富、碳含量高、成本低廉、可再生等优点，近年来人们对其的探索逐步深入，可使生物质转变为具有高比表面积的多孔碳材料，使其更适合作为电极材料，如浒苔[10]、虾壳[11]、头发[12]等都被用来制作多孔碳材料，同时对其电化学性能做了研究。

本文以鱿鱼墨为生物质碳源，通过活化碳化制备多孔碳材料，并通过浸渍还原法制备了纳米 Fe_3O_4/HPBC 复合材料。同时研究了该材料的形貌、微观结构和物化性能，考察了煅烧温度与 Fe^{3+} 的浓度对产物电化学性能的影响，评估了其作为锂离子电池负极的电化学性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

样品制备过程中所用到的化学药品均采购于国药集团化学试剂有限公司，且未对试剂进行任何提纯等处理；X 射线衍射 XRD(X-ray diffraction)分析使用的为日本理学公司的 Rigaku D/max-25000B2+/PCX 型 X 射线衍射仪；扫描电子显微镜/场发射扫描电子显微镜 SEM/FE-SEM(scanning electron microscopy/field emission-SEM)使用的仪器型号为 Philips XL30；透射电子显微镜/高分辨透射电子显微镜 TEM/HR-TEM(transmission electron microscopy/high resolution-TEM)使用的仪器型号为 JEOL JEM-2010；热分析仪使用的为梅特勒−托利多公司的 TGA/DSC1/1600。此外，实验还使用手套箱、辰华电化学工作站与蓝电电化学测试系统。

1.2 Fe_3O_4/C 材料的制备

Fe_3O_4/C 材料的制备步骤如下。

步骤 1 取干燥好的鱿鱼墨粉末按 1:1 的质量比与 KOH 研磨 30 min，在 80 ℃的烘箱中干燥 12 h，将得到的产品置于坩埚中并转移至管式炉中，在 N_2 保护下加热至 700 ℃并煅烧 1 h。将产物用 1 mol/L 的盐酸洗涤，并用乙醇和去离子水各洗 3 遍至中性，在 80 ℃烘箱中烘干备用。将此产物命名为鱿鱼墨基多孔碳 HPBC(highly porous biomass carbon)[13]。

步骤 2 以 HPBC 为基体制备 Fe_3O_4/HPBC 材料的流程示意如图 1 所示。由图可知，其流程为：取 1 g 的 HPBC 均匀分散在质量分数为 50%的 HNO_3 溶液中，在 40 ℃恒温下搅拌 6 h，离心并用去离子水洗至中性后，真空冷冻干燥备用。取 30 mg 干燥后的样品浸泡于 0.2 mol/L 的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液中，搅拌 12 h 后，静置 2 h。烧杯底部有黑色沉淀出现，过滤上清液，并用乙醇洗涤黑色沉淀后，在 80 ℃的烘箱中干燥 24 h。

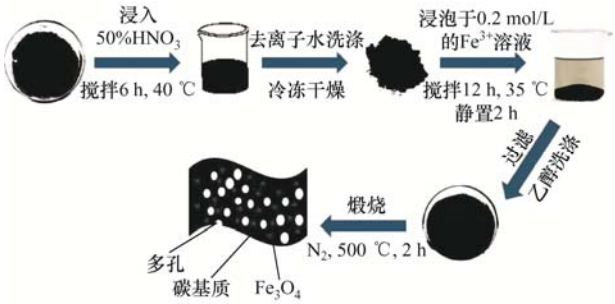


图 1 以 HPBC 为基体制备 Fe_3O_4/HPBC 材料的流程示意

Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication process of Fe_3O_4/HPBC from squid ink

步骤 3 将干燥后的样品放入管式炉中，在 N_2 气氛下，500 ℃热处理 2 h，得到 Fe_3O_4/HPBC 材料。

为了探究煅烧温度的影响，本文还制备了 400、600、700 ℃下保温 2 h 的样品，并在 500 ℃下对比了不同保温时间的样品性能。同时，为了对比，

还制备了 Fe_3O_4 与鱿鱼墨直接煅烧所得碳材料 PM(porous material)的机械混合样品 Fe_3O_4/PM、纯 Fe_3O_4 样品(分析纯试剂)和 HPBC 样品。

1.3 样品的表征

XRD 分析的测试条件为：使用 Cu K_α 辐射源，管电压为 40 kV、管电流为 50 mA；使用连续扫描方式采集数据。SEM/FE-SEM 用于观察材料的表面形貌和一些微观结构；TEM/HR-TEM 主要用于观察样品的微观形貌；热分析仪可用于分析材料的稳定性和某些碳基材料的碳含量，升温速率为 10 ℃/min。

1.4 电化学测试

锂离子电池中的负极极片制备过程为：①将电极材料、导电乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯 PVDF (polyvinylidene fluoride)按一定质量比(本实验中采用 7:2:1 的比例)分散在适量的 1-甲基-2 吡咯烷酮中，搅拌一定时间后，配成均匀的浆料；②将①中获得的浆料均匀地涂敷在铜箔上，将该铜箔在 80 ℃的电热恒温鼓风干燥箱中干燥 8 h 后，放入 120 ℃真空烘箱中干燥 12 h；③用切片机将②中干燥完成后的铜箔切出直径为 16 mm 的片，然后用压力机在 4 MPa 下进行压片，最后放入手套箱中备用。

本实验通过组装 CR2032 型电池进行性能测试，由于整个组装过程必须保证水、氧值均保持在 1×10^{-7} 以下，且全程需要 Ar 气氛保护，因此须在真空手套箱中操作。电池的组装是把电极片、隔膜、锂片、垫片和弹簧片这 5 种物品按一定顺序封装在电池壳内，并滴加适量的电解液(本文将 1 mol/L $LiPF_6$ 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯 EC/DEC(ethylene carbonate/diethyl carbonate)溶液作为锂离子电池电解液)。电池组装完成后，为防止空气和水分进入，需要使用封口机对电池进行封装。封装完成后，从手套箱中取出电池，并将其静置 12 h，即可用于电化学性能测试。在德国 IM 6e 电化学工作站上进行循环伏安 CV(cyclic voltammetry)测试，并采集 CV 曲线；则在蓝电测试系统(CT2001A)上进行恒流充放电测试，并采集相应曲线，其中 CV 测试与恒流充放电 GCD(galvanostatic charge-discharge)测试的电压区间均为 0.05~3.00 V。

2 结果分析和讨论

2.1 材料的物相表征

图 2 为 Fe_3O_4/HPBC、HPBC 与纯 Fe_3O_4 颗粒的 XRD 图谱，其中，Fe_3O_4 的标准卡片号为 26-1136。从图中可以看出，Fe_3O_4/HPBC 样品的 XRD 衍射峰与 Fe_3O_4 的标准图谱一致，未出现杂质峰，仅在 24°左右有 1 个碳的宽峰，对应碳的(002)晶面[19-21]，这表明 HPBC 与 Fe_3O_4 已相互结合形成了复合材料[14]。

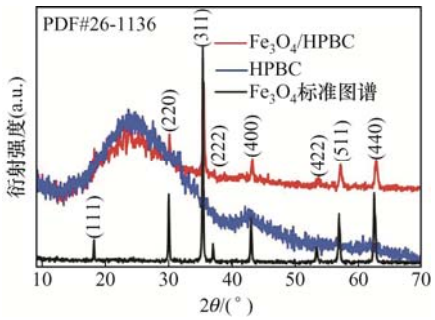


图 2　Fe_3O_4/HPBC、HPBC 与纯 Fe_3O_4 颗粒 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the Fe_3O_4/HPBC, HPBC and pure Fe_3O_4 particles

2.2 Fe_3O_4/HPBC 材料的热分析

碳材料对于 Fe_3O_4 的电化学性能有着极大的影响，故确定样品中的碳含量至关重要。为了分析 Fe_3O_4/HPBC 材料中 Fe_3O_4 和碳的含量，对 Fe_3O_4/HPBC 材料进行了热分析测试，测试气氛为空气，最高温度为 800 ℃。图 3 为 Fe_3O_4/HPBC 的热重曲线。从图中可以看出，从室温到 131 ℃，Fe_3O_4/HPBC 复合材料有 7.2%的质量损失，这主要

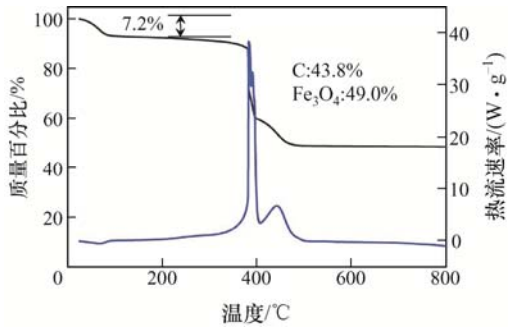


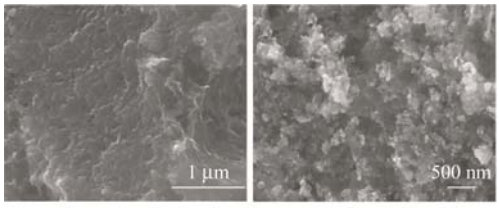
图 3　Fe_3O_4/HPBC 材料的热重曲线

Fig. 3 TGA curves of Fe_3O_4/HPBC composites

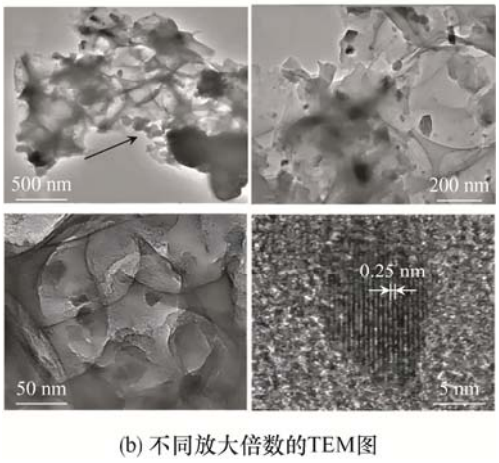
是因为吸附水的脱除；在 392~521 ℃内，有明显的质量损失，约为 43.8%，这主要是因为生物碳在这个过程中大量转化为 CO_2。从测试结果来看，材料在 600 ℃后质量基本不再发生变化，因此可认为产物已经从 Fe_3O_4 完全转化为 Fe_2O_3。根据测试数据计算得到 Fe_3O_4 在 Fe_3O_4/HPBC 复合材料中所占质量百分比约为 49.0%。

2.3 Fe_3O_4/HPBC 材料的形貌分析

图 4(a)、(b)均为 Fe_3O_4/HPBC(500 ℃ 2 h 制备的样品)的 SEM 图。从图 4(a)所示的低倍照片中可以看出，HPBC 具有三维网络结构；从图 4(a)所示的高倍照片中可以看出，Fe_3O_4 颗粒均匀分布在 HPBC 上。不同于 HPBC 原有的“贝壳@珍珠”结构，Fe_3O_4/HPBC 复合材料主要是三维多孔碳骨架，且未发现明显的碳球。这可能是长时间在 $Fe(NO_3)_3$ 溶液中搅拌，导致碳球与三维碳骨架分离，使碳球悬浮于上清液，进而被除去。在制备 TEM 测试样品的过程中已发现类似情况。



(a) 不同放大倍数的SEM图(500 ℃, 2 h)



(b) 不同放大倍数的TEM图

图 4 不同放大倍数的 Fe_3O_4/HPBC 材料的 SEM 图(500 ℃, 2 h)与 TEM 图

Fig. 4 SEM and TEM images of Fe_3O_4/HPBC materials prepared at 500 ℃ for 2 h under different magnifications

图 4(b)为样品的 TEM 图。从 TEM 图中可以看到更加清晰的结构，如图 4(b)上左 1 所示，箭头所指为残余的球状结构，但这些结构较少；从图 4(b)上左 2 所示的高倍 TEM 图中可以看到，该碳网络基体还保留着较多的大孔结构，Fe_3O_4 颗粒位于碳网络的内壁上，数量较少，但相互间没有团聚，而是各自独立，并保持一定的距离，如图 4(b)下左 1 所示，Fe_3O_4 颗粒粒径约为 5~10 nm，镶嵌在碳材料的多孔结构中。这种结构不仅提高了材料的结构稳定性，还能在离子脱嵌过程中增大材料的电导率，同时增加材料与离子的接触面积，有利于离子快速迁移[15]。图 4(b)下左 2 为纳米 Fe_3O_4 颗粒的 HR-TEM 图，可知 Fe_3O_4 晶粒结晶良好，能分辨出清晰的晶格条纹，其晶格间距为 0.25 nm，对应 Fe_3O_4 的(311)晶面，同时碳基体显示出较多的微孔结构。

将铁源与液相碳源混合后，在 N_2 气氛下通过一步热解碳化法处理，得到 Fe_3O_4/C 复合材料。复合材料中的大部分碳材料保留了多孔碳球结构，具有良好的导电性，同时大部分氧化物颗粒恰好依附在多孔碳上。在充放电时，多孔碳可以迅速将电子传输到活性氧化物颗粒上，从而提高电子使用率，增强复合材料的导电性和充放电性能，使得所制备的 Fe_3O_4/HPBC 材料具有较好的储锂性能。

2.4 Fe_3O_4/HPBC 材料的电化学性能分析

Fe_3O_4/HPBC 材料具备多孔碳材料的多孔性，使得该材料更利于电解质离子的扩散；同时在铁离子的作用下，在片状多孔碳上均匀分布着 5 nm 左右的 Fe_3O_4 颗粒，这不仅增大了电解液离子的接触面积，而且 Fe_3O_4 颗粒也能与 HPBC 发生氧化还原反应，使材料电化学性能增强。

图 5 为 $Fe(NO_3)_3$ 浓度对 Fe_3O_4/HPBC 电极倍率性能的影响。实验中，采用不同浓度的 $Fe(NO_3)_3$ 浸泡 HPBC，冷冻干燥后在 N_2 气氛中 500 ℃煅烧 2 h，获得产物。从图 5 中可以看出，0.2 mol/L 的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液处理后得到的样品，在 0.2、1.0、5.0 A/g 电流密度下的比容量最大，分别为 1 005、685、375 mAh/g，优于其他条件下制备的样品。因此，0.2 mol/L 的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液处理得到的样品具

有较好的电化学性能。图 6 展示了不同热处理温度和保温时间对 Fe_3O_4/HPBC 电化学性能/倍率性能的影响。

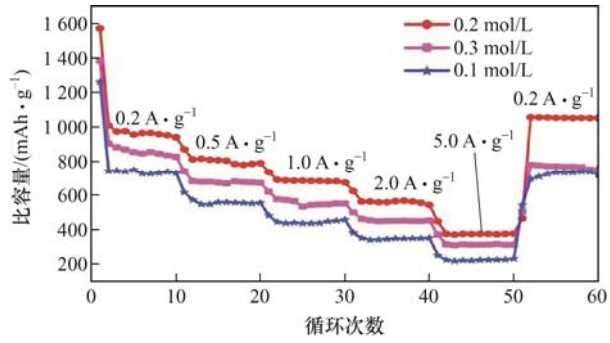


图 5　不同 $Fe(NO_3)_3$ 浓度所得试样的倍率性能对比

Fig. 5 Rate performance of the samples at different concentrations of $Fe(NO_3)_3$

由于 Fe_3O_4 的结晶度和生物碳的石墨化程度均与煅烧温度和时间有关[22]，故考察了煅烧温度和时间对产物电化学性能的影响。从图 6(a)、(b)中可以看出，500 ℃煅烧制备的试样的电化学性能明显优于其他条件；在保温时间方面，Fe_3O_4/HPBC 的比容量呈现先增加后降低的趋势，因此最佳保温时间为 2 h。

本文在工艺最优条件下制备了 Fe_3O_4/HPBC 电极材料，并组装电池进行电化学测试。图 7 为 Fe_3O_4/HPBC 作为锂离子电池负极材料的电化学性能。图 7(a)为 CV 曲线，在首圈扫描曲线中可以看到，曲线分别在电压为 0.90、0.68 V 处有 2 个明显的还原峰。其中，在 0.68 V 附近出现的还原峰对应 $Li_xFe_3O_4$ 转化为 Fe^0，对应的还原反应化学式[16]为

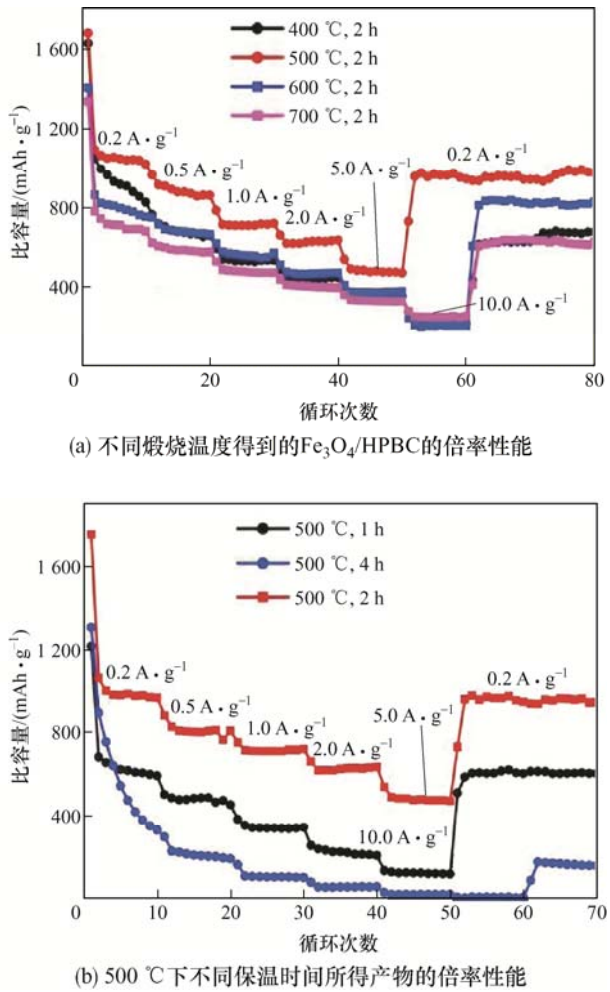


图 6　不同热煅烧温度和保温时间对 Fe_3O_4/HPBC 电化学性能的影响

Fig. 6 Effects of different heat calcination temperatures and holding times on the electrochemical properties of Fe_3O_4/HPBC

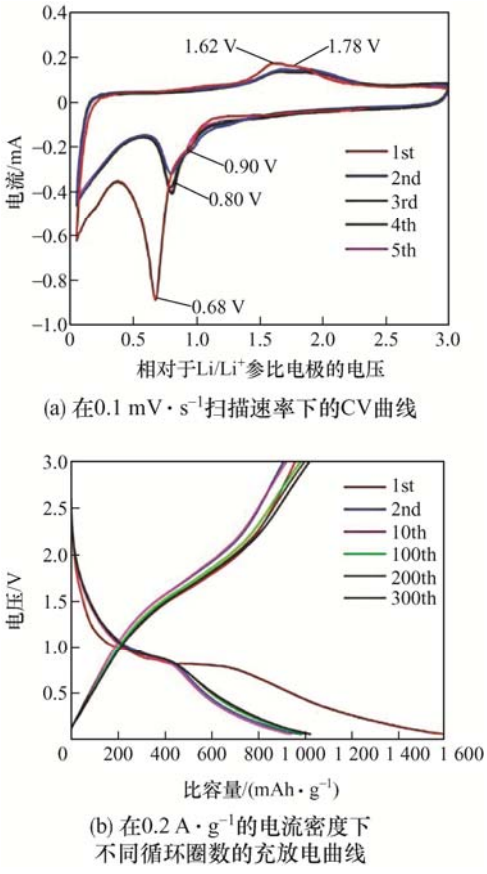


图 7　Fe_3O_4/HPBC 作为锂离子电池负极材料的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical performance of Fe_3O_4/HPBC as anode material for lithium-ion batteries

$$Fe_3O_4 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xFe_3O_4 \quad (1)$$

$$Li_xFe_3O_4 + (8-x)Li^+ + (8-x)e^- \rightarrow 4Li_2O + 3Fe^0 \quad (2)$$

0.90 V 附近出现的还原峰，一般归因于电解质的分解及形成了固体电解质界面 SEI(solid electrolyte interphase)膜[23]。该峰在后面几圈循环中消失，说明 SEI 膜形成是不可逆的。在第 2 圈循环之后，还原峰的电位转移到 0.80 V，表明在首次循环过程中伴随着 Li_2O 和金属铁的形成，存在不可逆的相转变。在 1.62 V 和 1.78 V 出现的氧化峰则分别对应着 Fe^0 氧化为 Fe^{2+}和 Fe^{2+}进一步氧化为 Fe^{3+}的 2 步可逆反应。对应的总反应方程式[17]为

$$3Fe^0 + 4Li_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8Li^+ \quad (3)$$

随后的 CV 曲线显示其重合度极高，这说明 Fe_3O_4/HPBC 电极具有较好的循环可逆性。

图 7(b)为 Fe_3O_4/HPBC 材料在 0.2 A/g 电流密度下的充放电曲线。从图中可以看出，初始放电循环曲线的放电平台电位在 0.8 V 附近，这与 CV 曲线中首圈在 0.90 V 和 0.68 V 处的还原峰相对应；在之后的循环中，放电平台电位有所提高，与 CV 结果一致。Fe_3O_4/HPBC 材料在 0.2 A/g 电流密度下首次放电和充电比容量分别是 1 590.0 和 961.0 mAh/g，库仑效率为 60%。首次充、放电过程中出现的大容量损失是由于电解质的分解和 SEI 膜形成过程中消耗了部分 Li^+[18]，在随后的第 2、10、100、200、300 圈，放电比容量出现了逐渐增加的趋势，第 2 圈放电比容量增加至 985.0 mAh/g，300 圈放电比容量增加至 1 024.9 mAh/g，表明了该材料具有良好的储锂性能。为了对比，对纯 Fe_3O_4、HPBC 及 Fe_3O_4/PM 在相同的条件下进行了电化学性能测试，如图 8 所示。

图 8(a)展示了 Fe_3O_4/HPBC、HPBC、Fe_3O_4/PM 与纯 Fe_3O_4 在电流密度 0.2 A/g 下的充放电循环曲线。从图中可以看出，Fe_3O_4/HPBC 电极的放电比容量出现了逐渐增加的趋势，到第 300 圈时放电比容量增加到 1 024.9 mAh/g。这是由于复合材料中的 Fe_3O_4 颗粒在反复充放电过程中进一步纳米化，形成新的电化学活性表面，从而容量上升[17]。

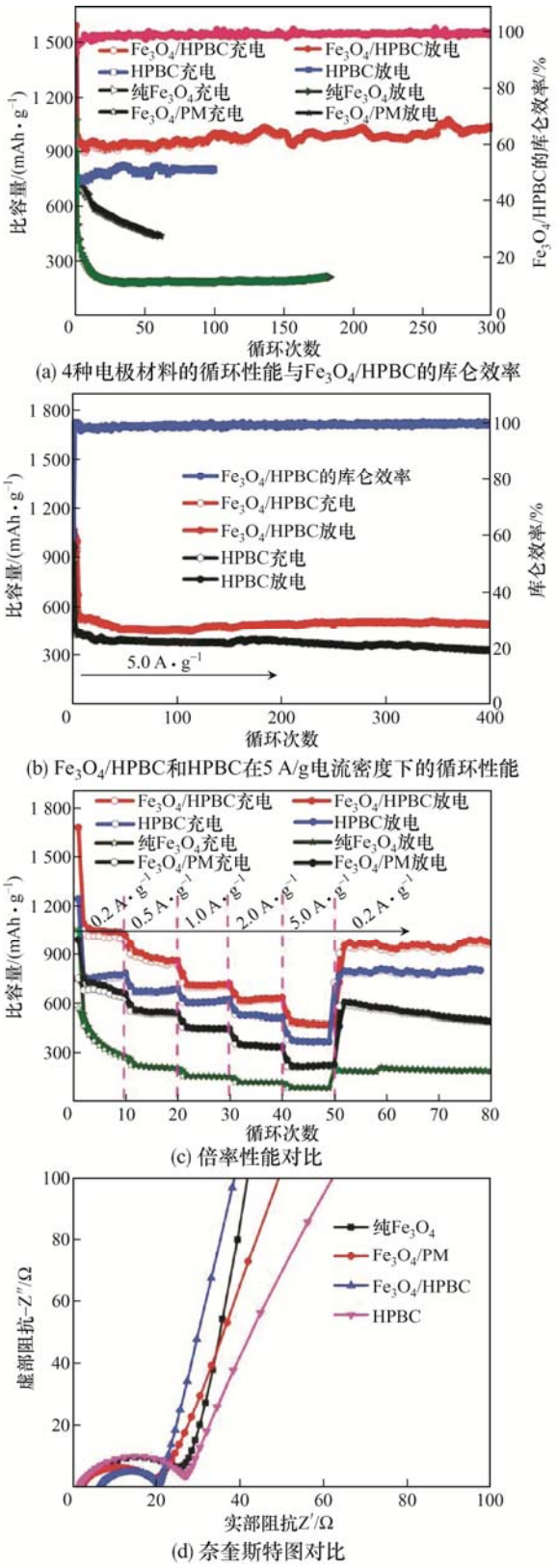


图 8 Fe_3O_4/HPBC、HPBC、Fe_3O_4/PM 和纯 Fe_3O_4 电极材料的电化学性能测试

Fig. 8 Electrochemical performance tests of Fe_3O_4/HPBC, HPBC, Fe_3O_4/PM and pure Fe_3O_4 electrode materials

通过电化学性能测试能得出 Fe_3O_4/HPBC 循环稳定性和比容量明显优于 HPBC、Fe_3O_4/PM 及纯 Fe_3O_4 电极。

为了进一步验证材料结构的稳定性，对 Fe_3O_4/HPBC 与 HPBC 电极在 5.0 A/g 下进行了循环充放电测试，如图 8(b)所示，Fe_3O_4/HPBC 在循环 400 圈后放电比容量仍能达到 484.0 mAh/g，高于 HPBC 电极的放电比容量，这说明 Fe_3O_4/HPBC 电极在较大电流密度下，仍然具有良好的储锂性能和循环稳定性。

图 8(c)为 Fe_3O_4/HPBC 电极与 Fe_3O_4/PM、HPBC 及纯 Fe_3O_4 电极的倍率性能对比。从图中可以看出：在 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 A/g 电流密度下循环 10 圈后，Fe_3O_4/HPBC 的可逆比容量分别为 1 043.0、878.0、709.6、632.4、475.2 mAh/g，而且当电流密度再次来到 0.2 A/g 时，比容量仍能达到 975.0 mAh/g，这说明 Fe_3O_4/HPBC 材料具有较好的倍率性能；Fe_3O_4/PM 电极的比容量仅为 694.0 mAh/g，且在大电流密度下可逆比容量较低，在恢复到 0.2 A/g 时很难恢复到初始容量；对于纯 Fe_3O_4，其比容量随电流密度增大迅速衰减，尤其在大倍率下，其比容量趋近于 0，而且当电流恢复到低电流密度时，也很难恢复到初始比容量[31]；HPBC 电极倍率性能虽优于其他对比样，但其比容量(770.0 mAh/g)明显低于 Fe_3O_4/HPBC 电极。Fe_3O_4/HPBC 电极良好的性能可归因于纳米 Fe_3O_4 颗粒和独特的碳网络结构：一方面，材料纳米 Fe_3O_4 颗粒相互独立存在，颗粒间距离较大，在充放电过程中，不会因还原成纳米金属粒子而发生相互团聚，因而不会导致比容量快速衰减，同时，纳米化的晶粒尺寸不但可以促进 Fe_3O_4/HPBC 与电解液的接触，还能缩短锂离子扩散距离；另一方面，多孔碳网络结构不仅可以改善材料的导电性，还能促进电解液扩散，缓解体积变化产生的内应力，维持材料的稳定[24-29]。

对 Fe_3O_4/HPBC、HPBC、Fe_3O_4/PM 及纯 Fe_3O_4 电极进行了交流阻抗测试，如图 8(d)所示，在高频区域 Fe_3O_4/HPBC 的阻抗弧半径明显小于其他样品，这表明 Fe_3O_4/HPBC 的电荷转移阻抗小于其他对比电极的阻抗。由此，可进一步说明具有多孔网络结构的 Fe_3O_4/HPBC 材料更有利于锂离子的快速嵌入与脱出，同时碳材料的存在还提升了 Fe_3O_4/HPBC 的导电性[30]。

3　结语

本文利用 HPBC 为碳基体制备了 Fe_3O_4/HPBC 材料，分析了其结构、形貌及电化学性能，并探究了不同工艺参数对电化学性能的影响，同时考察了 Fe_3O_4/HPBC 在锂离子电池负极中的储能特性。Fe_3O_4/HPBC 材料具有三维多孔骨架结构，纳米 Fe_3O_4 颗粒结晶良好，颗粒尺寸为 5~10 nm，均匀地镶嵌在碳骨架内壁上，彼此孤立，并存在一定间隔。这种相互独立存在的纳米 Fe_3O_4 颗粒不会因还原成纳米金属粒子而发生相互团聚，从而保证了其比容量不会损失过快；同时，多孔碳网络结构不仅可以改善材料的导电性，还能促进电解液扩散，缓解体积变化产生的应力，维持材料的稳定，进而贡献出稳定的电化学性能。在作为锂离子电池负极时，Fe_3O_4/HPBC 在 0.2 A/g 电流密度下首次放电和充电比容量分别达到 1 590.0 和 961.0 mAh/g，并且在之后的循环中，放电比容量出现了逐渐增加的趋势，在循环 300 圈时比容量达到 1 024.0 mAh/g，在 5.0 A/g 电流密度下循环 400 圈后，比容量仍能达到 484.0 mAh/g，这些电化学数据都说明 Fe_3O_4/HPBC 电极具有极好的电化学性能与较大的应用潜力。

参考文献：

[1] Zhang Xinghui, Li Zhao, Luo Lingai, et al. A review on thermal management of lithium-ion batteries for electric vehicles [J]. Energy, 2022, 238: 121652.

[2] Wu Feixiang, Maier J, Yu Yan. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(5): 1569-1614.

[3] Zhang Hao, Yang Yang, Ren Dongsheng, et al. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress

and advances [J]. Energy Storage Materials, 2021, 36: 147-170.

[4] Ershadi M, Javanbakht M, Kiaei Z, et al. A patent landscape on Fe_3O_4/graphene-based nanocomposites in lithium-ion batteries [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 46: 103924.

[5] Bulut Kopuklu B, Tasdemir A, Alkan Gursel S, et al. High stability graphene oxide aerogel supported ultrafine Fe_3O_4 particles with superior performance as a Li-ion battery anode [J]. Carbon, 2021, 174: 158-172.

[6] Han Weihao, Xiao Yao, Yin Jinpeng, et al. Fe_3O_4@ carbon nanofibers synthesized from cellulose acetate and application in lithium-ion battery [J]. Langmuir, 2020, 36(38): 11237-11244.

[7] Gu Siling, Zhu Aiping. Graphene nanosheets loaded Fe_3O_4 nanoparticles as a promising anode material for lithium ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 813: 152160.

[8] Shi Yan-Hong, Wang Kang, Li Huan-Huan, et al. Fe_3O_4 nanoflakes-RGO composites: A high rate anode material for lithium-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2020, 511: 145465.

[9] Tian Lanlan, Xie Yuanlin, Lu Jing, et al. Self-assembled 3D Fe_3O_4/N-doped graphene aerogel composite for large and fast lithium storage with an excellent cycle performance [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 922: 116763.

[10] Yu Wenhua, Wang Huanlei, Liu Shuang, et al. N, O-codoped hierarchical porous carbons derived from algae for high-capacity supercapacitors and battery anodes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(16): 5973-5983.

[11] Gao Feng, Qu Jiangying, Zhao Zongbin, et al. Nitrogen-doped activated carbon derived from prawn shells for high-performance supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2016, 190: 1134-1141.

[12] Qian Wenjing, Sun Fengxia, Xu Yanhui, et al. Human hair-derived carbon flakes for electrochemical supercapacitors [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(1): 379-386.

[13] Cheng Fengli, Liu Wei, Zhang Yuan, et al. Squid ink-derived nanocarbons with unique “shell@pearls” structure for high performance supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2017, 354: 116-123.

[14] Taberna P L, Mitra S, Poizot P, et al. High rate capabilities Fe_3O_4-based Cu nano-architectured electrodes for lithium-ion battery applications [J]. Nature Materials, 2006, 5(7): 567-573.

[15] Wu Qianhui, Chen Ming, Chen Kaiyu, et al. Fe_3O_4-based core/shell nanocomposites for high-performance electrochemical supercapacitors [J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(3): 1572-1580.

[16] Zhou Guangmin, Wang Dawei, Li Feng, et al. Graphene-wrapped Fe_3O_4 anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(18): 5306-5313.

[17] Zhang Weiming, Wu Xinglong, Hu Jinsong, et al. Carbon coated Fe_3O_4 nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(24): 3941-3946.

[18] Li Jiangfeng, Zan Guangtao, Wu Qingsheng. Nitrogen and sulfur self-doped porous carbon from Brussel sprouts as electrode materials for high stable supercapacitors [J]. RSC Advances, 2016, 6(62): 57464-57472.

[19] Liu Long, Yang Xianfeng, Lü Chunxiao, et al. Seaweed-derived route to Fe_2O_3 hollow nanoparticles/N-doped graphene aerogels with high lithium ion storage performance [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(11): 7047-7053.

[20] Wu Zhongshuai, Ren Wencai, Wen Lei, et al. Graphene anchored with Co_3O_4 nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance [J]. ACS Nano, 2010, 4(6): 3187-3194.

[21] Li Yongni, Su Jing, Lü Xiaoyan, et al. Yeast bio-template synthesis of porous anatase TiO_2 and potential application as an anode for sodium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2015, 182: 596-603.

[22] Zhou Xiangyang, Chen Feng, Bai Tao, et al. Interconnected highly graphitic carbon nanosheets derived from wheat stalk as high performance anode materials for lithium ion batteries [J]. Green Chemistry, 2016, 18(7): 2078-2088.

[23] Lü Weiming, Wen Fusheng, Xiang Jianyong, et al. Peanut shell derived hard carbon as ultralong cycling anodes for lithium and sodium batteries [J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 533-541.

[24] Feng Jinxian, Ye Shenghua, Lu Xuefeng, et al. Asymmetric paper supercapacitor based on amorphous porous Mn_3O_4 negative electrode and $Ni(OH)_2$ positive electrode: A novel and high-performance flexible electrochemical energy storage device [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(21): 11444-11451.

[25] Leng Xuning, Ding Xiangdong, Hu Jiangjiang, et al. In situ prepared reduced graphene oxide/CoO nanowires mutually-supporting porous structure with enhanced lithium storage performance [J]. Electrochimica Acta, 2016, 190: 276-284.

[26] Zhang Mei, Wang Yu, Jia Mengqiu. Three-dimensional reduced graphene oxides hydrogel anchored with ultrafine CoO nanoparticles as anode for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2014, 129: 425-432.

[27] Zuo Yongtao, Wang Gang, Peng Jun, et al. Hybridization of graphene nanosheets and carbon-coated hollow Fe_3O_4 nanoparticles as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(7): 2453-2460.

[28] 石海鹏，刁凤新，袁浩，等. 特殊环境下锂电池失效研究进展[J]. 电源学报, 2024, 22(5): 286-293.
Shi Haipeng, Diao Fengxin, Yuan Hao, et al. Progress in failure analysis of lithium-based batteries under harsh environmental conditions [J]. Journal of Power Supply, 2024, 22(5): 286-293. (in Chinese)

[29] 钱伟杰，高强，吴晶莹，等. 基于疲劳理论和等效循环数的锂电池循环寿命预测方法[J]. 电源学报，2024, 22(6): 234-243.
Qian Weijie, Gao Qiang, Wu Jingjing, et al. Prediction method for lithium battery cycle life based on fatigue theory and equivalent cycle number [J]. Journal of Power Supply, 2024, 22(6): 234-243. (in Chinese)

[30] 张闯，杨浩，刘素贞，等. 基于阻抗在线测量的锂离子电池过放电诱发内短路识别研究[J]. 电工技术学报，2024, 39(6): 1656-1670.
Zhang Chuang, Yang Hao, Liu Suzhen, et al. Research on overdischarge-induced internal short circuit identification of lithium-ion battery based on impedance online measurement [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(6): 1656-1670. (in Chinese)

[31] 尹杰，刘博，孙国兵，等. 基于迁移学习和降噪自编码器−长短时间记忆的锂离子电池剩余寿命预测[J]. 电工技术学报, 2024, 39(1): 289-302.
Yin Jie, Liu Bo, Sun guobing, et al. Transfer learning denoising autoencoder-long short term memory for remaining useful life prediction of li-ion batteries [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(1): 289-302. (in Chinese)



程凤丽

作者简介：

程凤丽(1989—)，女，中国电源学会会员，通信作者，硕士。研究方向：新能源电极材料。E-mail：1351826942@qq.com。

郝恩超(1990—)，男，硕士。研究方向：锂离子电池产品开发。E-mail：240454845@qq.com。

(责任编辑：耿越)