

面向快充锂离子电池的氮掺杂多孔硬碳负极

李圣远¹, 叶传仁¹, 王伊哲¹, 朱彦武^{1,2}

(1. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026; 2. 合肥国家微尺度物理科学研究中心, 合肥 230026)

摘 要: 石墨基锂离子电池负极有限的理论容量和较慢的充电速度已不能满足需求, 开发更高容量且兼具快充能力的锂离子电池负极材料成为研究重点。利用蔗糖与浓硫酸脱水反应得到初始硬碳(R-HC), 并在 NH_3/Ar 气氛中退火, 得到了氮掺杂的多孔硬碳(N-HC)。N-HC 具有丰富的超微孔结构(孔径 $< 0.75 \text{ nm}$)和较大的层间距(约为 0.39 nm), 使得锂离子在 N-HC 中的扩散系数能够达到 $9.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。在 0.27 C 和 2.7 C ($1 \text{ C}=370 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)条件下, N-HC 负极经过 680 和 1400 次循环后容量分别为 $704.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $269.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。尽管其首次 Coulomb 效率还有待提高, N-HC 负极已初步达到锂离子电池的快充性能要求。

关键词: 锂离子电池; 快充; 硬碳; 超微孔; 高容量

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2188-09

网络出版时间: 2023-05-29



Nitrogen-Doped Porous Hard Carbon as an Anode for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries

LI Shengyuan¹, YE Chuanren¹, WANG Yizhe¹, ZHU Yanwu^{1,2}

(1. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale, Hefei 230026, China)

Abstract: The limited capacity and long charging time of graphite-based anodes for lithium-ion batteries cannot meet ever-growing demands. Developing anodes with a high capacity and a fast charging ability becomes a hotspot of the present research. Herein, an N-doped porous hard carbon (N-HC) was prepared via dehydration reaction of sucrose and sulfuric acid and subsequent annealing in NH_3/Ar . The diffusion coefficient of Li^+ in N-HC reaches $9.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ due to the rich ultra-micropore structure (*i.e.*, pore size $< 0.75 \text{ nm}$) and the large interlayer spacing (*i.e.*, 0.39 nm) in N-HC. The capacity of N-HC remains $704.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ or $269.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ after 680 or 1400 cycles at 0.27 C or 2.7 C ($1 \text{ C}=370 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$). The N-HC electrode can meet the requirement of fast charging lithium-ion battery, while the initial Coulomb efficiency needs to be improved.

Keywords: lithium-ion battery; fast-charging; hard carbon; ultra-micropores; high capacity

目前电动汽车中的锂离子电池(LIBs)主要以石墨作为负极^[1]。相比于燃油汽车快速(约为 5 min)的加油方式, 基于石墨负极的动力电池充电时间较长(2~6 h), 限制了人们使用电动汽车时的出行需求^[2]。因此, 发展具备快速充电技术的动力电池是一个必然趋势。美国先进电池联盟将快充定义为: 电池在 15 min 内充电到 80%的荷电状态^[3]。然而, 石墨固有的层状堆叠结构导致了锂离子(Li^+)只能从

石墨的端面进入到层间, 这不仅延长了 Li^+ 扩散路程, 也极大的限制了 Li^+ 的扩散速率^[4]。此外, 由于石墨电极在大电流充电时会发生严重的极化, 造成 Li^+ 插层石墨电位与 Li^+ 沉积电位接近, 导致 Li^+ 易于沉积到石墨电极表面形成锂金属枝晶, 不仅造成电解液中 Li^+ 严重消耗, 生成的锂枝晶还极易刺穿隔膜引发安全问题^[5]。因此, 动力锂离子电池的发展迫切需要开发出高安全性、高储锂容量且能够满足快

收稿日期: 2023-02-24。 修订日期: 2023-05-11。

基金项目: 国家自然科学基金(51972299, 52003265, 52273234, 52273239)。

第一作者: 李圣远(1992—), 男, 博士研究生。

通信作者: 朱彦武(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-02-24. Revised date: 2023-05-11.

First author: LI Shengyuan (1992—), male, Doctoral candidate.

E-mail: lsy728@mail.ustc.edu.cn

Correspondent author: ZHU Yanwu (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhuyanwu@ustc.edu.cn

充要求的负极材料。

与有序堆叠的石墨结构相比,硬碳则是由大量无定形结构和微晶结构随机分布组成,往往包含大量的孔洞;这些孔洞的存在不仅可以作为 Li^+ 扩散通道,而且还能够缩短 Li^+ 的扩散路程,使得硬碳负极表现出良好的倍率性能^[6-7]。硬碳材料较大的层间距($d=0.36\sim 0.42\text{ nm}$)也有助于 Li^+ 在快充过程中的快速扩散^[6, 8]。此外,硬碳复杂的结构导致 Li^+ 在硬碳中有多种存储方式,使得硬碳储锂容量能够达到 $400\sim 1\,000\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,远高于石墨储锂的理论容量($372\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)^[6]。如孙晓丽等^[9]通过碳化蔬菜藤蔓得到硬碳材料并作为 LIBs 负极进行测试,在电流密度为 $30\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时放电容量达到 $717.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$;苏少鹏等^[10]利用红柳作为前驱体,对其进行 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 碳化后得到的硬碳负极在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时放电比容量接近 $600\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,但倍率性能还有待进一步提高;李义等^[11]以玉米秸秆为原料,经过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理和 CaCl_2 活化后制备了多孔生物质硬碳负极,其在 0.2 C 测试条件下循环 100 圈后容量稳定在 $783\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。为了得到更高比容量且兼具快充要求的硬碳负极,研究者提出了多种策略,包括:1) 增加硬碳中的超微孔结构以促进 Li^+ 去溶剂化并允许裸的 Li^+ 进入超微孔中而溶剂分子则被阻隔,从而减少电解液与电极界面之间的接触,降低副反应的发生以提高首效^[12];2) 对硬碳结构进行掺杂,不仅可以增大硬碳层间距、有助于 Li^+ 在碳层间快速扩散,还能够增加硬碳结构的缺陷含量,从而促进 Li^+ 在缺陷处的吸附以提供额外的容量^[13];3) 利用原子掺杂改善硬碳材料的导电性并增加电解液对硬碳电极的浸润性,进一步缩短 Li^+ 扩散距离,进一步提高快速充电能力^[14]。尽管硬碳作为 LIBs 负极的研究取得了诸多进展,但关于硬碳作为 LIBs 快速充电负极方面的研究少有报道,还需要进一步研究影响快速充电的因素。

本研究用蔗糖与浓硫酸脱水反应制备了初始硬碳(R-HC),并进一步在 NH_3/Ar (体积比为 1:1)混合气氛中在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时煅烧 6 h,得到了氮掺杂的硬碳(N-HC)。 N_2 和 CO_2 等温吸附测试结果分析显示,N-HC 比表面积分别为 $1\,581.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $784.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,而 R-HC 样品的比表面积仅为 $60.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $266.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。N-HC 样品还具有丰富的超微孔结构(孔径 $<0.75\text{ nm}$),其超微孔体积($0.167\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)是 R-HC ($0.043\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)的 3.9 倍。得益于 N-HC 电极的多孔结构, Li^+ 在 N-HC 电极中扩散系数可以达到

$9.0\times 10^{-8}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。氮原子掺杂及高的比表面积使得 N-HC 电极在 0.27 C 时放电比容量达到 $704.0\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,接近石墨理论储锂容量的 2 倍;在 2.7 C 时循环 1 400 圈后比容量为 $269.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率达到 86.1%(相对于第 2 圈放电比容量),表现出良好的循环稳定性。

1 实验

1.1 样品制备

称取 5.0 g 蔗糖(分析纯,国药试剂),倒入 250 mL 烧杯中并加入 1 mL 去离子水;用移液枪移取 9.0 mL 浓硫酸(95%~98%,国药试剂)逐滴加入到蔗糖中,边滴加边搅拌;随着浓硫酸的不断滴加,蔗糖由白色变成黄色,随后变成棕色,最后变成黑色泡沫。将黑色泡沫收集并用去离子水清洗至滤液呈中性后用液氮冷冻并经过冻干处理即得 R-HC;将 R-HC 置于管式炉中以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 从室温升到 $800\text{ }^\circ\text{C}$,并在 NH_3/Ar ($v/v=1:1$)气氛中保温 6 h 后冷却至室温即可得到 N-HC 样品。

1.2 样品表征

采用 SU8220 型场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi, Japan)对样品的形貌进行观察,测试条件:加速电压为 2 kV。采用 2100F 型场发射透射电子显微镜(FETEM, JEOL, Japan)对样品的微观结构进行观察,测试条件:加速电压为 200 kV。采用 RM3000 型 Raman 光谱仪对样品缺陷含量进行表征,测试条件:激光波长 $\lambda=532\text{ nm}$,功率 $P=10\text{ mW}$ 。采用 Rigaku Smartlab 3kW 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku Smart Lab, Japan)分析产物物相组成,测试条件:Cu 靶, $\lambda=1.5418\text{ \AA}$,管电压 40 kV,管电流 30 mA。采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo, US)对样品的化学元素及价态进行表征,测试条件:单色 Al K_α ($h\nu=1\,486.6\text{ eV}$),功率为 150W, X 射线束斑为 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。采用 Autosorb IQ2 型全自动气体吸附仪(Quantachrome, US)对样品的比表面积及孔径分布进行研究,测试条件:室温氮气等温吸附/脱附和二氧化碳等温吸附测试。

1.3 半电池组装

将活性材料(R-H, N-HC 或磷酸铁锂, LFP)与科琴黑(EC-600JD)和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比为 75:15:10 进行混合,分散在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,研磨成浆料后涂布到铜箔(LFP 用铝箔,质量负载为 $2.5\sim 3.0\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)上并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下干燥 12 h 后裁成直径为 10 mm 的电极片,电极片上

R-HC 的质量负载为 $1.0 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$; 而 N-HC 质量负载分别为 $1.0 \sim 1.5$ 、 $2.0 \sim 2.5$ 和 $2.8 \sim 3.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在手套箱中(H_2O 和 O_2 浓度小于 10^{-6})用锂箔作为参比电极和对电极, 1.0 M LiPF_6 (分散在体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯中)为电解液, 聚丙烯(Celgard 2400)作为隔膜组装成 2032 型扣式半电池。

1.4 全电池组装

以预锂化的 N-HC 作为负极, LFP 作为正极, 组装成 N-HC//LFP 锂离子全电池器件。预锂化的条件是 N-HC 半电池在 0.27 C 条件下循环 5 圈并放电至 0.001 V 后停止, 将半电池拆开得到预锂化的 N-HC 极片。将预锂化的 N-HC 负极与 LFP 正极按照质量比为 1:3 进行配对, 在手套箱中以 1.0 mol/L LiPF_6 (分散在体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯中和 5% 的氟代碳酸乙烯酯中)为电解液, 聚丙烯(Celgard 2400)作为隔膜组装成 2032 型扣式电池, 得到 N-HC//LFP 锂离子全电池器件。

1.5 电化学测试

采用 CHI 760E 电化学工作站(CH Instruments, Inc., Shanghai)对 R-HC, N-HC 和 LFP 半电池及 N-HC//LFP 全电池的电化学阻抗谱($100 \text{ kHz} \sim 0.01 \text{ Hz}$, 振幅: $\pm 10 \text{ mV}$)进行了测试; 在 $0.001 \sim 3.000 \text{ V}$ 范围内对 R-HC 和 N-HC 作为负极时的循环伏安曲线($1 \sim 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)进行测试, LFP 半电池和 N-HC//LFP 全电池的循环伏安曲线 ($1 \sim 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 的电压测试范围分别为 $2.5 \sim 4.5 \text{ V}$ 和 $2.5 \sim 4.2 \text{ V}$;

恒流充放电、倍率和循环稳定性测试在蓝电测试系统(Land CT 2001A)进行。比容量及能量密度和功率密度都是基于电极中活性物质质量计算得到的, 不包括导电剂和黏结剂的质量。

2 结果与讨论

2.1 材料形貌和结构分析

图 1 为 R-HC 和 N-HC 样品的场发射扫描电子显微镜和场发射透射电子显微镜照片。由图 1a 可见, R-HC 样品表面分布着少而大的孔洞。由图 1b 和 1c 可见, R-HC 样品为典型的非晶碳结构, 与图 1c 插图中的选区电子衍射(SAED)观察到的结果一致。由图 1d 可见, N-HC 样品表面随机分布着大小不一的孔洞, 可能是由于 R-HC 在煅烧过程中含氧官能团的分解所释放的水蒸汽和 CO_2 等气体后留下的通道和氨气对碳表面刻蚀共同作用造成的结果^[15]。由图 1e 和图 1f 可见, 800°C 退火之后得到的 N-HC 样品仍然为无定形碳结构, 但可见随机分布的弯曲的片层, 片层间的层间距为 0.39 nm (3 次测量平均值)。

图 2 为 R-HC 和 N-HC 样品的 XRD 谱 Raman 光谱和气体等温吸附及 XPS 测试结果。由图 2a 可见, R-HC 样品的(002)特征峰位于 $2\theta=20.5^\circ$, 对应的层间距为 $d=0.43 \text{ nm}$; 而 N-HC 样品的(002)特征峰偏移至 $2\theta=23.1^\circ$, 对应的层间距减小至 $d=0.39 \text{ nm}$ 。相比于 R-HC 样品, N-HC 样品的 XRD 显示 $2\theta=43.8^\circ$ ($d=0.21 \text{ nm}$)、对应于(101)面间距的峰更加明显, 这

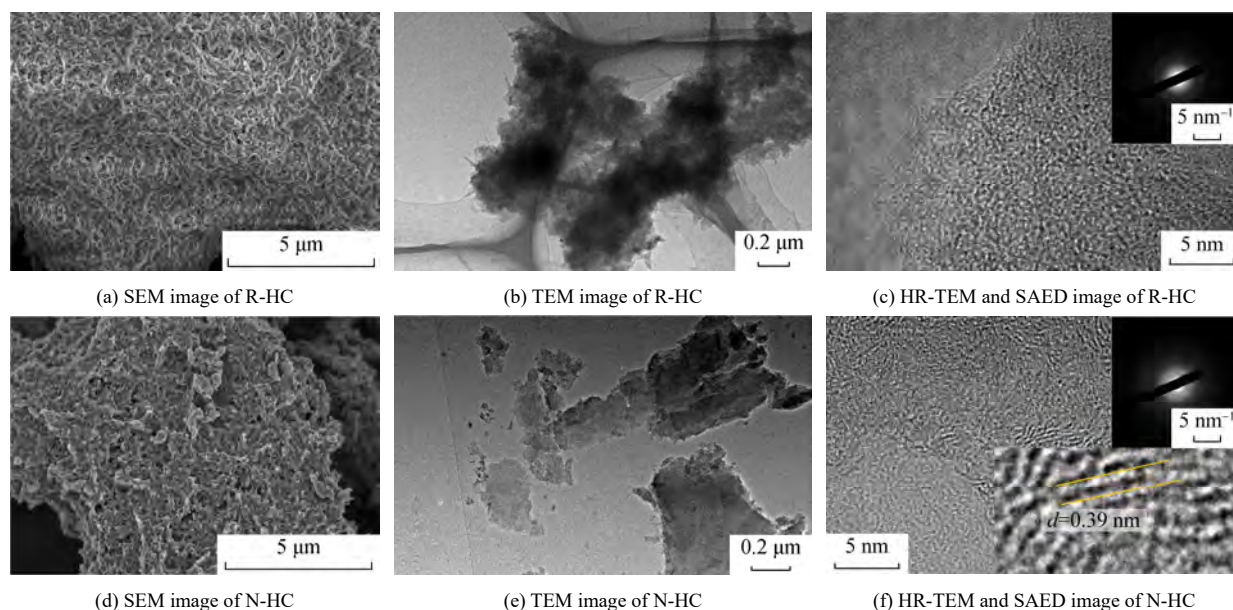


图 1 R-HC 和 N-HC 样品的形貌表征

Fig. 1 Morphology characterization of R-HC and N-HC samples

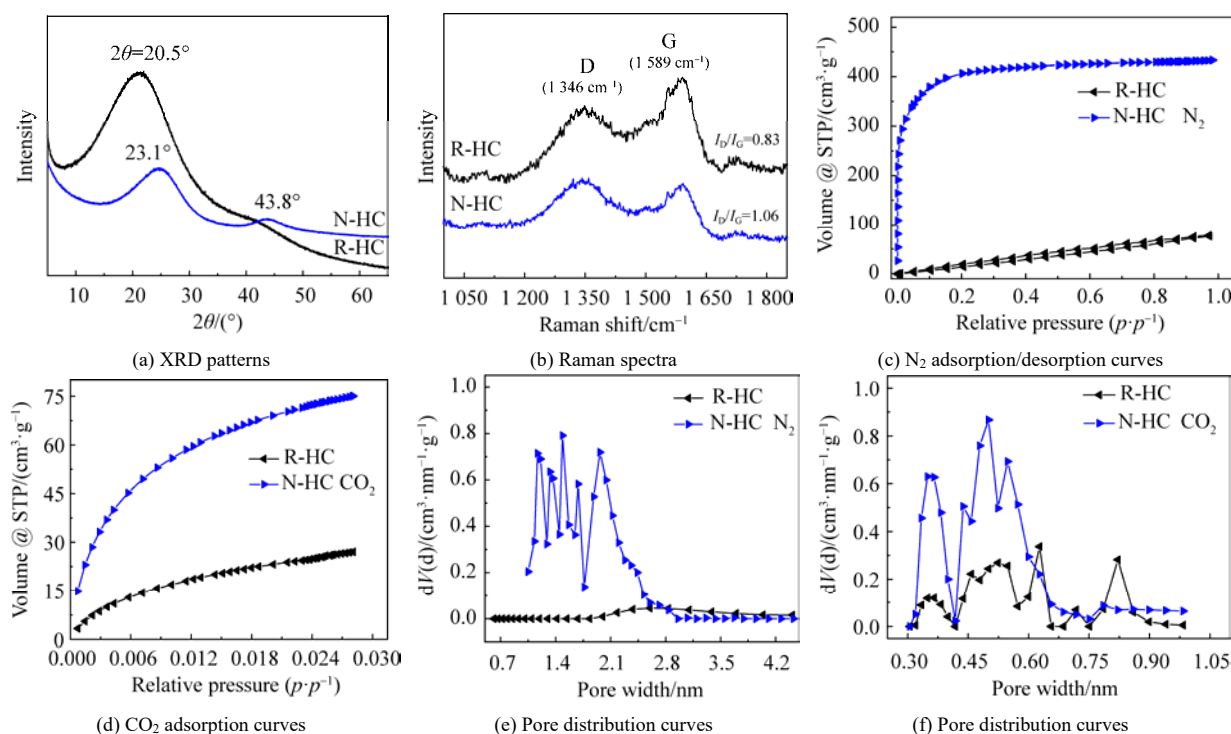


图 2 R-HC 和 N-HC 样品的结构表征
Fig. 2 Structural characterization of R-HC and N-HC

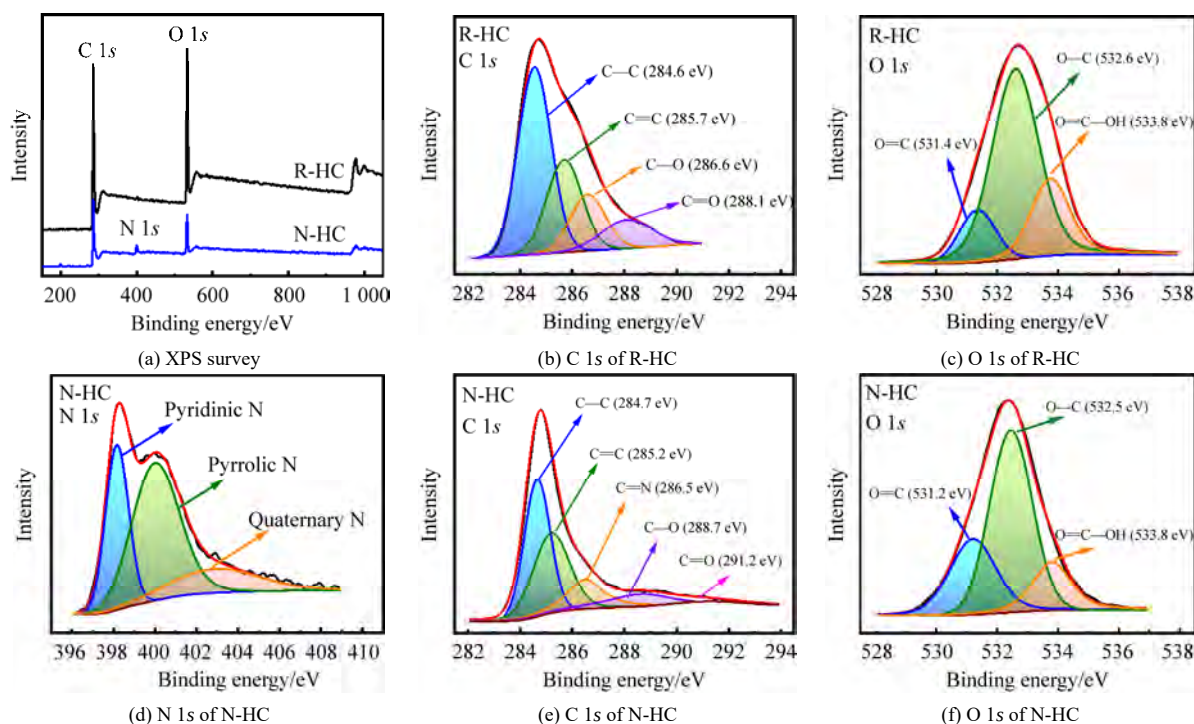


图 3 R-HC 和 N-HC 样品的 XPS 光谱
Fig. 3 XPS spectra of R-HC and N-HC

可能是退火在一定程度上提高了 N-HC 样品的结晶度, 与 HR-TEM 观察到的结果一致。由图 2b 可见, 2 个样品特征峰都位于 1346 (D 峰) 和 1589 cm^{-1} (G 峰); 此前研究认为, 可以用 D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 值来定性地描述碳材料的拓扑缺陷含量^[16]。

经计算, R-HC 和 N-HC 样品的 I_D/I_G 值分别为 0.83 和 1.06, 表明 N-HC 样品中存在更多的缺陷。由图 2c 可知, 氮气等温吸/脱附测量得到 R-HC 和 N-HC 样品的比表面积分别为 $1\,581.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $60.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。由图 2e 可以看出, N-HC 以微孔(小于

2 nm)为主, 孔体积为 $0.645 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 R-HC 以介孔(大于 2 nm)为主, 孔体积仅为 $0.111 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由图 2d 和图 2f 可见, N-HC 中微孔比表面积和微孔体积分别为 $784.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.206 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 分别为 R-HC 样品的 2.9 倍和 2.8 倍。由上述结果可知, N-HC 样品含有丰富的超微孔结构($< 0.75 \text{ nm}$), 其超微孔体积为 $0.167 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 R-HC 样品的超微孔体积仅为 $0.043 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由图 3a 可知, 相比于 R-HC, N-HC 除了含有碳和氧元素外, 还含有 8.03%(摩尔分数)的氮原子。由图 3b 可见, R-HC 样品的 sp^3 杂化的 C 原子($C-sp^3$)和 sp^2 杂化的 C 原子($C-sp^2$)含量分别为 47.9%和 25.3%; 而 N-HC 样品中的 $C-sp^3$ 和 $C-sp^2$ 含量分别为 37.1%和 31.9%, N-HC 样品中 $C-sp^2$ 含量的提升与 XRD 表征结果一致, 如图 3e 所示。图 3c 和图 3f 所示 R-HC 和 N-HC 样品中氧原子含量分别为 25.4%和 17.3%, 且氧原子主要以 O—C 形式存在。图 3d 为 N-HC 样品的 N 1s 高分辨

谱, 其中, 吡啶氮(398.2 eV)、吡咯氮(400.0 eV)和石墨化氮(402.9 eV)的含量分别为 29.6%、52.5%和 17.9%。此前研究表明, 电化学活性的吡啶氮和吡咯氮有助于储锂容量的提升, 而石墨化氮结构能够改善碳材料的导电性^[14]。

2.2 电化学性能分析

图 4 为 R-HC 和 N-HC 电极的电化学性能测试结果。由图 4a 为可见, N-HC 电极曲线所围的面积更大, 表明 N-HC 电极储锂容量更高。由图 4b 可见, 对 R-HC 和 N-HC 电极的电化学阻抗谱拟合得到 R-HC 和 N-HC 电极的电极电荷转移电阻值(R_{ct})分别为 113.8Ω 和 15.8Ω , N-HC 电极的 R_{ct} 更小, 表明 N-HC 电极具有更快的电子转移能力。为了研究 Li^+ 在电极中动力学性能, 利用式(1)对不同扫描速度下的循环伏安曲线测试结果进行了分析^[14, 16], 如图 4c 所示。R-HC 和 N-HC 电极的 b 值分别为 0.68 和 0.77, 表明 N-HC 电极中 Li^+ 有更多的表面扩散行为。

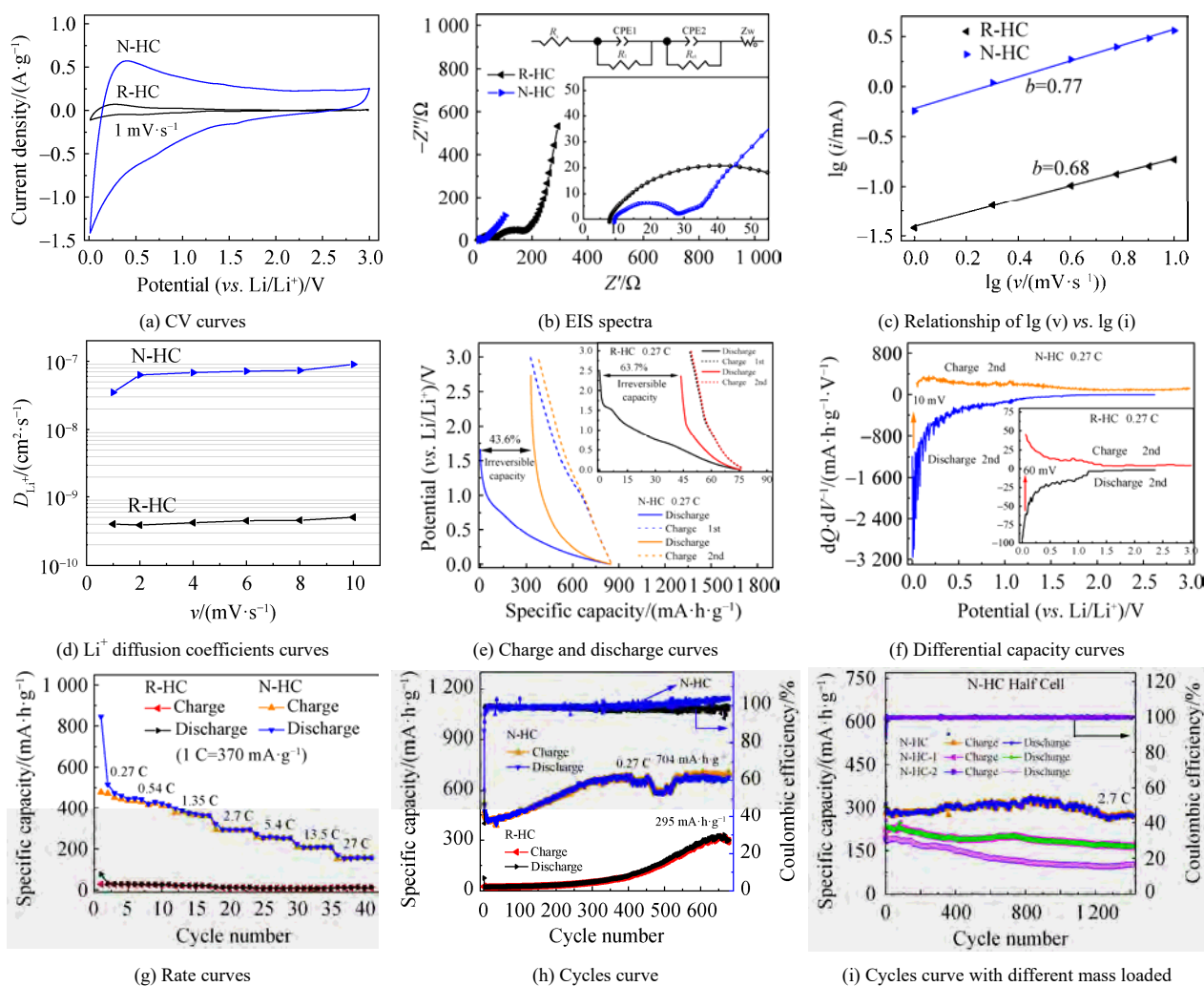


图4 R-HC 和 N-HC 电极的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical performance of R-HC and N-HC electrodes

$$i = av^b \quad (1)$$

其中: i 和 v 分别为峰电流和循环伏安曲线的扫描速率; a 和 b 为可变常数。利用式(2)对 Li^+ 在 R-HC 和 N-HC 电极中的扩散系数(D_{Li^+})进行了计算^[17]。

$$i = 2.69 \times 10^5 A n^{3/2} C_0 D_{\text{Li}^+}^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

其中: A 、 n 、 C_0 分别为电极片几何面积、电子转移数目和 Li^+ 在电极中的摩尔浓度。随着扫描速率的增加, Li^+ 在 2 种电极材料中的 D_{Li^+} 随之增大, 但 Li^+ 在 R-HC 电极中的 D_{Li^+} 值最高只有 $5.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 而在 N-HC 电极中的最大 D_{Li^+} 值为 $9.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 如图 4d 所示。这种差异可归因为 N-HC 样品具有发达的孔隙结构, 不仅为 Li^+ 扩散提供了通道, 还能够缩短 Li^+ 扩散距离, 有助于快充过程的进行^[4]。由图 4e 可见, R-HC 和 N-HC 电极的第 1 圈充电/放电比容量分别为 $26.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}/76.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $521.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}/846.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 对应的首次 Coulomb 效率分别为 35.4% 和 61.6%。R-HC 较低的首次 Coulomb 效率可能与其结构中的含氧官能团分解及固体电解质界面膜(SEI)形成有关; 而 N-HC 较低的首次 Coulomb 效率可能是因其比表面积较大, 增加了电极界面与电解液的接触, 使得副反应增加和生成更多 SEI 所致^[18]。

为了进一步研究 Li^+ 是否在 R-HC 和 N-HC 电极表面发生 Li^+ 沉积, 对 R-HC 和 N-HC 电极在 0.27 C 条件下第 2 圈恒电流充放电曲线进行了容量微分处

理。由图 4f 可见, 在测试范围内 R-HC 和 N-HC 电极的容量微分曲线没有出现明显的氧化/还原峰, 即对应充放电曲线没有明显的充放电平台。R-HC 电极在放电到 0.06 V 以下时, 其放比容量随着电压的微小变化而明显增加, 这可能与 Li^+ 在电极表面发生的沉积有关; 而在 N-HC 电极中, Li^+ 沉积发生在 0.01 V 以下; R-HC 和 N-HC 电极发生 Li^+ 沉积时电位的不同可能与电极材料结构差异有关, N-HC 样品的多孔结构有利于 Li^+ 在电极中快速扩散, 从而降低了 Li^+ 的浓差极化所产生的过电势^[8]。由图 4g~图 4i 可见, N-HC 电极在相同测试条件下比 R-HC 电极具有更高的比容量, N-HC 电极在 0.27 C 和 2.7 C 时充电比容量分别为 $521.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $157.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 比容量保持率为 30.2%, 表现出良好的倍率性能, 如图 4g 所示。由图 4h 可见, R-HC 电极的放电比容量随着循环的进行而增加, 到 650 圈左右达到最大值 $295 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 后随即快速衰减, 这可能与 R-HC 中的空隙利用率有关。由于 R-HC 电极的孔隙结构不发达, 导致电解液其中的渗透性不佳, Li^+ 无法快速扩散到 R-HC 电极内部, 因此在循环的前期储锂容量较低; 而随着循环的进行, 电解液逐渐向 R-HC 电极内部渗透, 因此比容量逐渐增加。随着循环的进行, R-HC 电极的比容量快速衰减可能与 R-HC 结构受到破坏及脱落有关^[19]。这个因素也和 R-HC 电极循环后出现粉化、脱落和锂枝

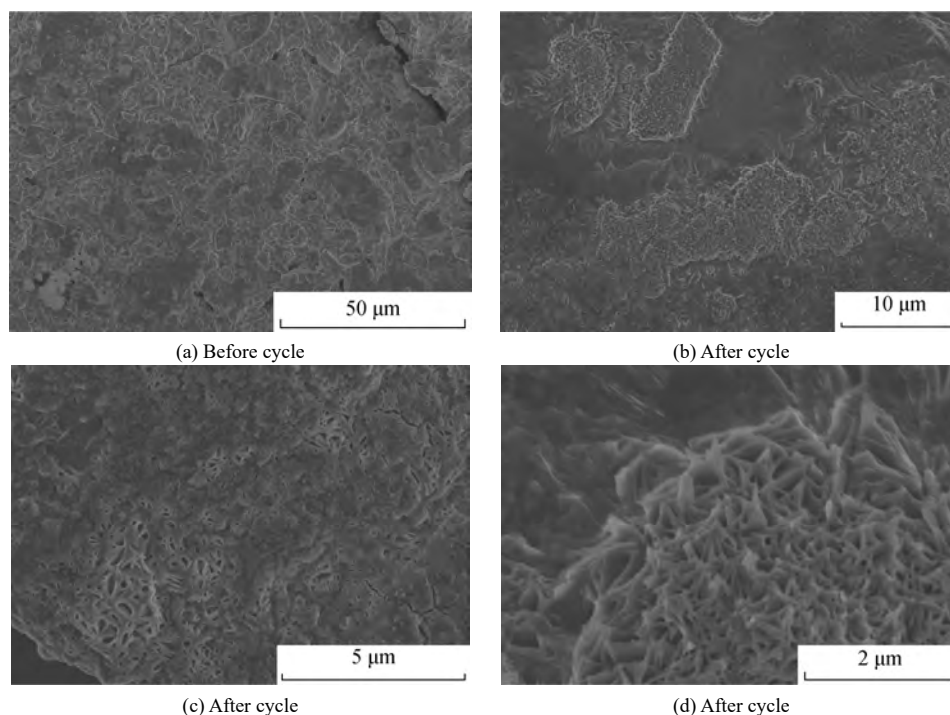


图 5 R-HC 电极循环前和循环后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of R-HC before and after cycle

晶生成等(见图 5)现象一致。而 N-HC 电极在前 10 圈循环时, 发生的比容量快速衰减可能归因于: 高比面积的 N-HC 电极在循环过程中与电解液发生了副反应及生成了 SEI 所致^[18]; 随后 N-HC 电极在循环过程中比容量逐渐增加, 这与循环过程中电解液向 N-HC 内部扩散有关。550 圈之后 N-HC 电极比容量稳定在 $704.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 4i 为不同质量负载的 N-HC($1.0 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)、N-HC-1($2.0 \sim 2.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和 N-HC-2($2.8 \sim 3.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) 电极在 2.7 C 条件下的循环稳定性测试。N-HC 电极的第 1 圈恒电流充放电比容量分别为 $307.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $605.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 首效为 50.7%; N-HC-1 电极第 1 圈恒电流充放电比容量分别为 $199.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $483.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 首效为 41.3%; 而 N-HC-2 电极第 1 圈恒电流充放电比容量分别为 $192.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $602.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 首效为 31.9%。随着活性物质质量负载的增加, 比容量及首效有所降低。N-HC 电极在循环过程中比容量增

加, 到 1 000 圈之后比容量发生轻微衰减, 1 400 圈之后比容量保持在 $269.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$; 而 N-HC-1 和 N-HC-2 电极在循环过程中比容量一直衰减, 800 圈之后保持稳定, 到 1 400 圈之后的比容量分别为 $166.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $102.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 6 为组装成的 N-HC//LFP 锂离子全电池器件的电化学性能测试结果。CV 测试结果如图 6a 所示, 随着扫描速率的增加, CV 曲线出现轻微的极化。由图 6b 可见, 在 0.27 C 和 13.5 C 时, N-HC//LFP 的放电比容量分别达到 $378.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $175.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电比容量保持率为 46.2%, 表现出良好的倍率性能; 当放电倍率从 13.5 C 回到 0.27 C 时, 放电比容量恢复到 $371.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明 N-HC//LFP 器件具有良好的可逆比容量。由图 6c 可见, N-HC//LFP 放电平台电压随着放电倍率的增加而略有减小, 与 CV 测试观察到的变化结果相似。由图 6d 可见, N-HC//LFP 锂离子全电池器件在 0.54 C 时

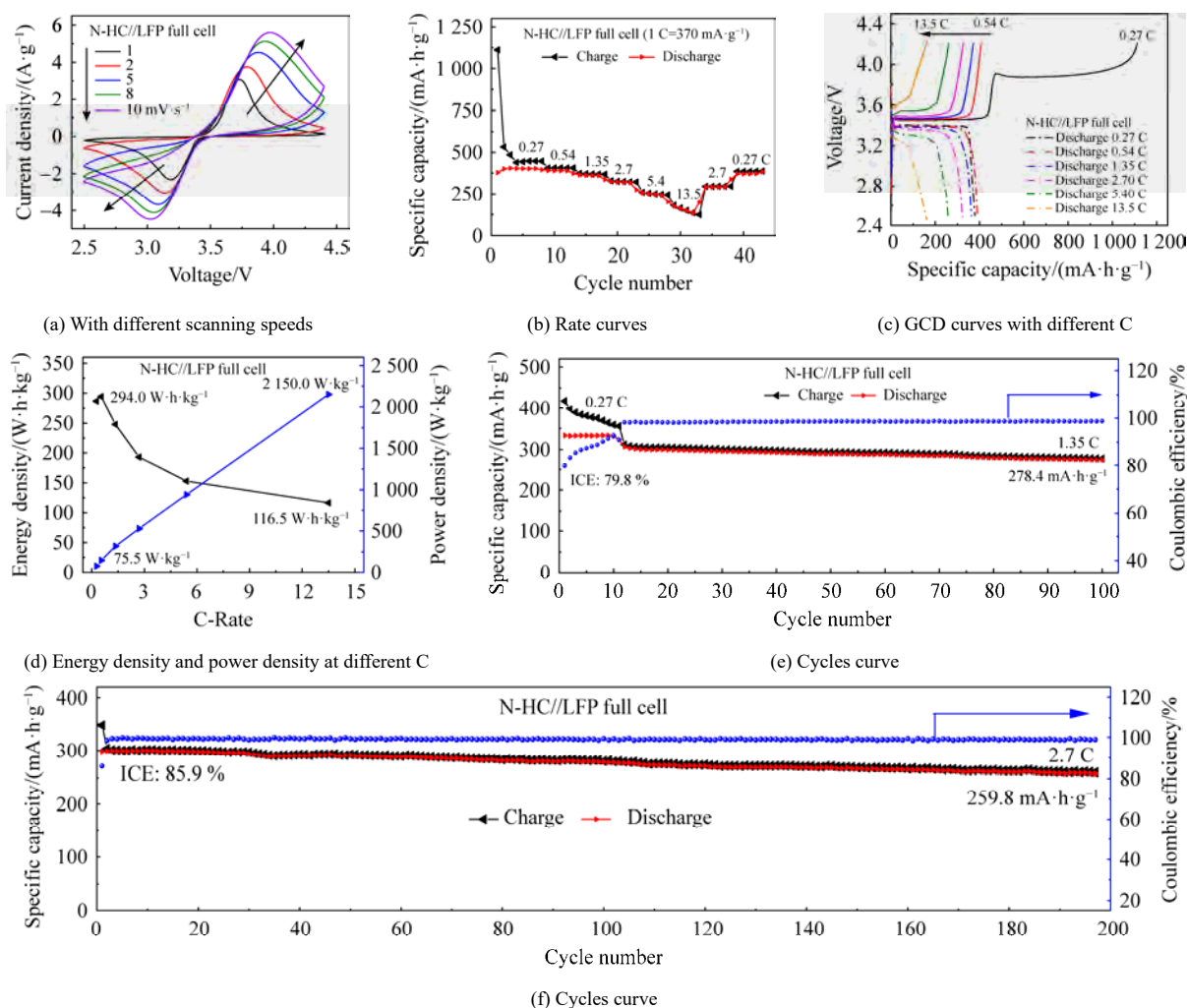


图 6 N-HC//LFP 锂离子全电池性能测试

Fig. 6 Electrochemical performance of N-HC//LFP full cell device

最大比能量密度为 $294.0 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在 13.5 C 时, 比能量密度依然能够达到 $116.5 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而 N-HC//LFP 全电池器件的最大比功率密度为 $2150.0 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ (在 13.5 C 时)。图 6e 和图 6f 为 N-HC//LFP 锂离子全电池器件在不同条件下的循环稳定性测试曲线。图 6e 显示在 0.27 C 时 N-HC//LFP 锂离子全电池器件的放电比容量达到 $333.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 1.35 C 条件下循环 90 圈之后的放电比容量保持在 $278.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$; 如图 6f 所示, 在 2.7 C 时的首次 Coulomb 效率达到 85.9%, 在循环近 200 圈之后的放电比容量为 $259.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 对应的容量保持率为 87.1%。

3 结论

利用蔗糖与浓硫酸脱水反应制备了 R-HC 样品, 并在 NH_3/Ar 中退火得到 N-HC 样品。N-HC 富含微孔结构和缺陷, 还有约 8% 氮原子掺杂。N₂ 吸附脱附测试结果表明, N-HC 具有较高的比表面积和较大的孔体积, 而 CO₂ 吸附测试显示 N-HC 还含有丰富的超微孔结构。具有更小的 R_{ct} 和更快的锂离子扩散能力, 使得 N-HC 电极表现出优异的倍率性能和快速充电能力。N-HC 电极还展现出较高的比容量和良好的循环稳定性能, 在 2.7 C 条件下, 循环 1400 圈之后容量仍保持为 $269.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 86.1%。组装成的 N-HC//LFP 锂离子全电池器件的最大比能量密度和比功率密度分别为 $294.0 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 2150.0 kg^{-1} 。可以看出, 尽管首次 Coulomb 效率还有待提高, N-HC 已基本具备了快充锂离子电池负极性能的要求。

参考文献:

- [1] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 256–271.
HUANG Yangyang, FANG Chun, HUANG Yunhui. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(2): 256–271.
- [2] LI L, ZHANG D, DENG J P, et al. Carbon-based materials for fast charging lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2021, 183: 721–734.
- [3] LI S Q, WANG K, ZHANG G F, et al. Fast charging anode materials for lithium-ion batteries: current status and perspectives[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(23): 2200796.
- [4] CHENG Q, YUGE R, NAKAHARA K, et al. KOH etched graphite for fast chargeable lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2015, 284: 258–263.
- [5] DU P, FAN X M, ZHANG B, et al. The lithiophobic-to-lithiophilic transition on the graphite towards ultrafast-charging and long-cycling lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2022, 50: 648–657.
- [6] XIE L J, TANG C, BI Z H, et al. Hard carbon anodes for next-generation Li-ion batteries: review and perspective[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(38): 2101650.
- [7] RANGOM Y, DUIGNAN T T, ZHAO X S. Lithium-ion transport behavior in thin-film graphite electrodes with SEI layers formed at different current densities[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(36): 42662–42669.
- [8] SON D K, KIM J, RAJ M R, et al. Elucidating the structural redox behaviors of nanostructured expanded graphite anodes toward fast-charging and high-performance lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2021, 175: 187–201.
- [9] 孙晓丽, 袁金秀, 张姗姗, 等. 蔬菜藤蔓衍生制备高性能锂离子电池硬碳负极材料[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2021, 35(3): 290–296.
SUN X L, YUAN J X, ZHANG S S, et al. J Univ Jinan: Sci Technol Ed (in Chinese), 2021, 35(3): 290–296.
- [10] 苏少鹏, 李进, 张佃平, 等. 红柳基锂电池负极材料的制备及电化学性能[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(6): 2082–2089.
SU Shaopeng, LI Jin, ZHANG DianPing, et al. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2021, 10(6): 2082–2089.
- [11] 李义, 李纯, 于开锋. 玉米秸秆基多孔生物质碳的制备、表征及电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(4): 607–613.
LI Y, LI C, YU K F. Chem J Chin Univ (in Chinese), 2018, 39(4): 607–613.
- [12] SU K, JIN T, ZHANG CAI hong, et al. Quasi-metallic lithium encapsulated in the subnanopores of hard carbon for hybrid lithium-ion/lithium metal batteries[J]. Chem Eng J, 2022, 450: 138049.
- [13] YANG Z W, GUO H J, LI F F, et al. Cooperation of nitrogen-doping and catalysis to improve the Li-ion storage performance of lignin-based hard carbon[J]. J Energy Chem, 2018, 27(5): 1390–1396.
- [14] MA C R, DENG C J, LIAO X Z, et al. Nitrogen and phosphorus codoped porous carbon framework as anode material for high rate lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(43): 36969–36975.
- [15] KANG D, KIM H K, KIM H J, et al. Preparation of biomass-derived hard carbon with uniform ultramicropores for development of fast charging Li-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2022, 900: 163420.
- [16] QIU D P, KANG C H, LI M, et al. Biomass-derived mesopore-dominant hierarchical porous carbon enabling ultra-efficient lithium ion storage[J]. Carbon, 2020, 162: 595–603.
- [17] LU P, SUN Y, XIANG H F, et al. 3D amorphous carbon with controlled porous and disordered structures as a high-rate anode

material for sodium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(8): 1702434.

[18] LI W B, GUO X N, SONG K M, et al. Binder-induced ultrathin SEI for defect-passivated hard carbon enables highly reversible sodium-ion

storage[J]. Adv Energy Mater, 2023: 2300648.

[19] SONG M, HU Y, CHOE S Y, et al. Analysis of the heat generation rate of lithium-ion battery using an electrochemical thermal model[J]. J Electrochem Soc, 2020, 167(12): 120503.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



朱彦武，中国科学技术大学教授，博士生导师。在 Nature、Science、Advanced Materials 等学术刊物发表论文 160 余篇，引用 30 000 余次，其中单篇引用最高 4000 余次，H 因子 55。2013 年获国家自然科学基金委优秀青年基金资助。获得奖励包括 SCOPUS 青年科学之星铜奖、国际材联-新加坡材料协会青年科学家奖、亚太经合组织创新、研究与教育科学奖等，入选 2014–2018 年爱思唯尔中国材料科学家高被引作者名录和 2018–2019 年科睿唯安高被引科学家名录(跨学科领域)。



李圣远，中国科学技术大学材料科学与工程系在读博士研究生，研究方向：主要以生物质及其衍生物为碳源，设计合成具有特殊结构的碳材料用作锂/钠离子电池负极材料；发展大规模低成本硬碳材料制备方法；研究钠离子在碳基材料中的存储机制等。