

氮掺杂多孔炭片的模板法制备及其储锂性能研究

李志伟^a 仲佳亮^a 陈楠楠^a 薛兵^b 米红宇^{*a}

(^a 新疆大学 新疆维吾尔自治区洁净煤转化与化工过程重点实验室 乌鲁木齐 830046)

(^b 吉林大学材料科学与工程学院 长春 130025)

摘要 以氧化镁/三聚氰胺/聚乙二醇混合物为初始原料,通过模板辅助的方法成功地制备了高储锂性能的氮掺杂多孔炭片(NPCSSs)。采用红外光谱(FTIR)、X射线粉末衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、循环伏安(CV)、恒流充放电(GCD)和交流阻抗(EIS)对样品进行了详细地表征和分析。结果显示: NPCSSs 为交错连接的多孔炭片网络,并显示出较高的比表面积($370.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、多级的孔道和高的氮含量(8.5 at%)。这种连续多孔的结构,有利于电子在三维方向的传输,缩短了锂离子扩散的距离,扩大了锂离子与电极的接触面积,也为锂离子的储存提供了有利场所。此外,高的氮掺杂水平为锂离子的嵌入和脱出提供了大量的活性位点,增强了材料的导电性。基于此独特的结构, NPCSSs 电极显示了高的首次可逆比容量(电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,扣除乙炔黑贡献后的比容量为 $914 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和较好的循环稳定性(电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,循环至 300 圈,仍保留 $523 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量)。而且,该材料显示出较高的倍率性能,在电流密度为 $3000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的可逆比容量达到 $355 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此,所获得的 NPCSSs 有望成为锂离子电池负极材料。

关键词 多孔炭片; 炭化-刻蚀方法; 负极材料; 锂离子电池

Template-Assisted Preparation and Lithium Storage Performance of Nitrogen Doped Porous Carbon Sheets

Li, Zhiwei^a Zhong, Jialiang^a Chen, Nannan^a Xue, Bing^b Mi, Hongyu^{*a}

(^a Xinjiang Uygur Autonomous Region Key Laboratory of Clean Coal Conversion and Chemical Process, Xinjiang University, Urumqi 830046)

(^b Department of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025)

Abstract Nitrogen doped porous carbon sheets (NPCSSs) having high lithium storage performance were successfully prepared by a template-assisted approach using magnesium oxide/melamine/polyethylene glycol (MgO/melamine/PEG) as raw materials. In a typical procedure, the precursor, which consisted of MgO, melamine and PEG in a mass ratio of 7 : 3 : 10, was carbonized at 700°C for 3 h in a temperature-programmed tubular furnace under N_2 flow with a heating rate of $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. The intermediate was immersed into $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl solution for several times to remove MgO. Subsequently, the sample was rinsed with water and ethanol until a neutral pH was obtained, and then dried at 80°C in a vacuum oven. The sample was systematically characterized and analyzed by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), X-ray powder diffractometer (XRD), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicated that NPCSSs showed an interconnected porous carbon sheet networks, showing relatively high specific surface area ($370.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), hierarchical pore channels, and high nitrogen content (8.5 at%). Such a continuous porous structure could enhance the electron transport on three-dimensional direction, shorten the diffusion distance of lithium ions, enlarge the interface area between lithium ion and electrolyte, and provide the place for the accommodation of lithium ions. Additionally, high N-doping level in NPCSSs could provide numerous activated sites for the intercalation and deintercalation of lithium ions, and enhance the electronic conductivity. Based on the unique structure, NPCSSs electrode could exhibit high initial reversible specific capacities (after excluding the contribution of acetylene black, $914 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) and good cycling stability (still remaining a specific capacity of $523 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ up to 300 cycles). Moreover, NPCSSs displayed high rate capability with a reversible capacity of $355 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $3000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Therefore, the NPCSSs obtained are expectable to be widely used as anode material in lithium-ion batteries.

Keywords porous carbon sheet; carbonization-etching method; anode; Lithium-ion battery

* E-mail: mmihongyu@163.com

Received September 18, 2017; published January 22, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21563029) and the Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region (No. 2014211A015).

项目受国家自然科学基金(No. 21563029)和新疆维吾尔自治区自然科学基金(No. 2014211A015)资助。

1 引言

锂离子电池(LIBs), 作为一种具有较高的能量密度、良好的循环稳定性、成本低廉和环境友好等特点的储能器件, 被大规模应用于便携式电子产品、混合动力电动汽车(HEVs)和电动汽车(EVs)^[1~4]. 锂离子电池主要通过锂离子在正负极电极材料中的嵌入和脱出过程进行储能, 因此, 为了满足当今社会对高性能储能器件日益增长的需求, 制备一种储锂性能优异的电极材料显得尤为重要^[5,6]. 当前, 随着研究的不断深入, 许多性能优异的电极材料已有报道, 例如炭材料^[7,8], 硅^[9], 锡^[10]和金属氧化物^[11]等.

炭材料, 由于其在自然界中丰富的来源和优异的电化学性能而被广泛用作锂离子电池负极材料. 就目前已经商业化的负极材料石墨而言, 其较低的理论容量(372 mAh·g⁻¹)、较差的倍率性能等问题限制了其在锂离子电池中的大规模应用^[12]. 因此制备价格低廉、储锂性能优异的先进炭材料来代替商业化的石墨变得极为迫切. 近年来, 包括碳纳米纤维^[13]、碳纳米管^[14]、石墨烯^[15]和多孔炭^[16]等众多炭材料已成为锂离子电池电极材料研究的焦点. 其中, 多孔炭由于具有大的比表面积和多级的孔道结构被认为是一类非常有应用前景的材料. 多孔炭的制备主要有模板法^[17,18]、静电纺丝法^[19]、活化法^[8]等. 相比于静电纺丝法和活化法, 模板法的优越性在于孔结构可控、制备简单、产量高、设备投入小等方面, 因此, 该方法成为制备多孔材料的有效策略之一. Zhu 等^[20]以氧化镁为模板、脱脂棉为炭前驱体, 通过控制氧化镁含量, 制备出最大比表面积为 1260 m²·g⁻¹ 的多孔炭材料. 该材料用作锂离子电池负极时, 呈现出优异的循环性能(电流密度为 500 mA·g⁻¹ 时, 循环 500 圈仍具有 793 mAh·g⁻¹ 的可逆比容量)和倍率特性(电流密度增加到 4000 mA·g⁻¹ 时的可逆比容量为 355 mAh·g⁻¹).

采用简单方法制备高储锂性能的电极材料是近年来的重要研究课题, 也是实现产品工业化应用的前提. 石墨烯作为一种先进的储锂材料, 存在价格高昂、产量较低等缺点. 基于以上考虑, 本文以聚乙二醇为炭源和粘接剂、三聚氰胺为氮源、氧化镁为模板和造孔剂, 通过简单的物理混合和一步热解的途径, 获得了具有高储锂性能的氮掺杂多孔炭片网络. 目前, 采用该前驱体体系制备高储锂性能的多孔炭尚未见文献报道. 所设计的前驱体体系中粘接剂和模板能够很好地调控最终炭材料的形貌和孔结构, 实现性能的优化. 通过对体系中炭源类型的调整, 可能获得多样的三维多孔炭网, 这将极大地丰富电极材料; 此外, 本研究还具有原料廉价、制备方法简单、材料性能优异等特点. 因此所获得的炭材料具有一定的应用潜能.

2 结果与讨论

2.1 NPCSSs 的 FTIR 分析

图 1 为 PEG 和 NPCSSs 的 FTIR 谱图. 在 PEG 的谱

图中, 1107 cm⁻¹ 附近 C—O 伸缩振动峰、1242 和 1280 cm⁻¹ 处 OH 弯曲振动峰、1344 和 1470 cm⁻¹ 附近 C—H 弯曲振动和 2889 cm⁻¹ 附近 C—H 伸缩振动峰均清晰可见^[21]. 然而, NPCSSs 的谱图中 PEG 的特征吸收峰基本消失, 仅在 1218 和 1582 cm⁻¹ 附近出现了两个弱的吸收峰, 它们分别对应于 C—O 伸缩振动和 C=O 伸缩振动^[22], 表明 700 °C 惰性气氛下聚乙二醇能够转化成炭材料.

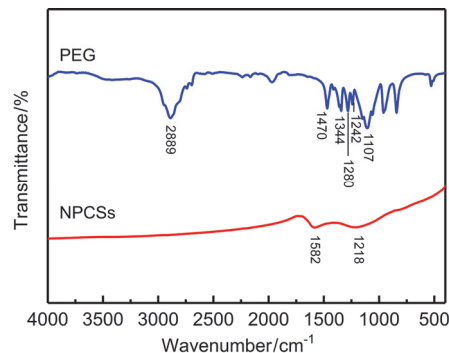


图 1 PEG 和 NPCSSs 的红外吸收光谱
Figure 1 FTIR spectra of PEG and NPCSSs

2.2 NPCSSs 的 XRD 和 Raman 分析

图 2a 为 NPCSSs 的 XRD 谱图. 在 $2\theta=24.8^\circ$ 和 43.3° 附近出现的衍射峰分别对应于石墨微晶的(002)和(100)衍射面. 由于这些衍射峰较为弥散且强度较弱, 表明所合成的 NPCSSs 具有较低的结晶性^[23]. 由 Raman 谱图(图 2b)可知, 材料在 1353 和 1589 cm⁻¹ 附近出现了炭的 D 峰和 G 峰, 分别对应材料中的缺陷和石墨化结构. G 峰和 D 峰的峰强度比 I_G/I_D 为 0.982, 该比值小于 1, G 峰较 D 峰稍弱, 说明 NPCSSs 石墨化程度不高^[8,24], 为无定形态, 这与 XRD 结果一致.

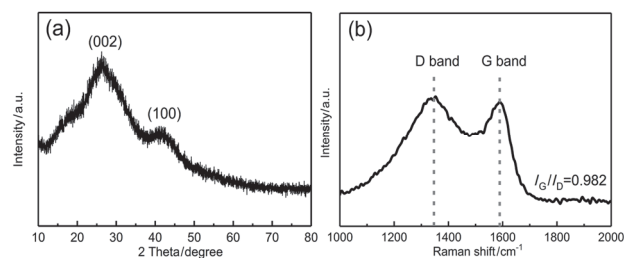


图 2 NPCSSs 的(a) XRD 谱图和(b) Raman 谱图
Figure 2 (a) XRD pattern and (b) Raman spectrum of NPCSSs

2.3 NPCSSs 的微观形貌分析

图 3 为 NPCSSs 的 SEM 和 TEM 图. 从图 3a 看出, 所制备的样品为二维炭片交错连接形成的网络结构, 且网络结构呈现出开放的三维孔道, 这与石墨烯的形貌十分类似. 图 3b 的 TEM 图也印证了 NPCSSs 的片状结构. 高分辨的 TEM 图(图 3c 和 3d)显示炭片表面存在丰富的纳米孔, 表明多孔炭片的形成. 电子衍射照片(图 3d 中内

插图)表明NPCSs为无定型结构^[13], 这与XRD和Raman谱图分析结果一致. 此外, 这种多孔的网络结构预示着材料可能具有较高的比表面积和优异的储锂性能.

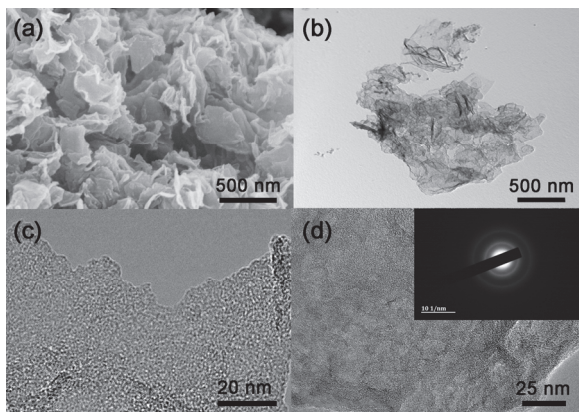


图3 NPCSs的(a) SEM图和(b, c, d) TEM图(内插图为NPCSs的电子衍射照片)

Figure 3 (a) SEM and (b, c, d) TEM images and SAED pattern of NPCSs

2.4 NPCSs的N₂吸脱附测试

众所周知, 材料较大的比表面积(SSA)和高的多孔性为材料的应用提供了有力支持^[25]. 因此, N₂吸脱附测试被应用来确定 NPCSs 的孔结构. 正如图 4 所示, NPCSs 的吸脱附等温线为典型的 IV 型曲线, 在相对压力为 0.4~1.0 之间形成的滞后环属于 H3 型, 表明材料中存在大量介孔^[26]. 材料的比表面积及其孔参数列在表 1 中. 由表 1 可知, NPCSs 的比表面积为 370.8 m²·g⁻¹, 总孔容为 1.65 cm³·g⁻¹, 其中包括 0.165 cm³·g⁻¹ 的微孔孔容. 图 4 的插图为通过 BJH 方法获得的孔径分布图. 由图可见, 该材料的孔径分布峰值在 4 nm 附近, 说明 NPCSs 含有丰富的介孔, 平均孔径为 17.7 nm. 由于材料中丰富介孔的存在, 使其在锂离子的嵌入和脱出过程中呈现出极大的优势.

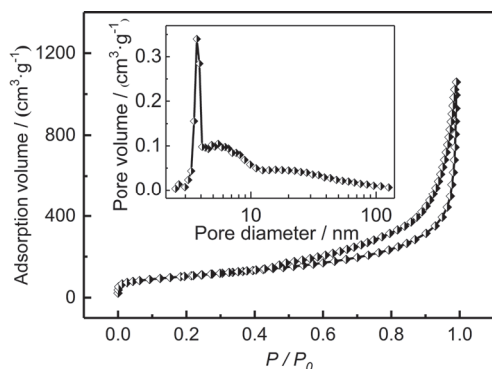


图4 NPCSs的N₂吸脱附等温线, 插图为对应的孔径分布图

Figure 4 N₂ adsorption/desorption isotherm of NPCSs (the inset is pore size distribution)

2.5 NPCSs的XPS分析

材料的表面化学状态也是决定其性能的关键因素.

表1 NPCSs的比表面积及孔结构

Table 1 SSA and pore structure of NPCSs

Sample	SSA ^{a/} (m ² ·g ⁻¹)	V _{total} ^{b/} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{micro} ^{c/} (cm ³ ·g ⁻¹)	D _{ap} ^{d/} nm
NPCSs	370.8	1.65	0.165	17.7

^a Specific surface area; ^b Total pore volume; ^c Micropore volume; ^d Average pore diameter.

图 5a 中的 XPS 谱图显示 NPCSs 表面主要由 C (285 eV)、N (400 eV)、O (531 eV) 三种元素组成, 它们的含量分别为 83.16 at%、8.54 at% 和 8.41 at%, 表明 NPCSs 具有氮掺杂结构. 图 5b 和 5c 分别是 NPCSs 的 C1s 和 N1s 的高分辨图谱. C1s 谱图(图 6b)可以解析为位于 284.8 eV、286.3、287.9、289.4 和 291.4 eV 附近的五个峰, 它们分别对应于 C—C (34.35 at%)、C—O (19.28 at%)、O—C (16.25 at%)、C=O (15.25 at%) 和 O=C—O (14.87 at%)^[27]. N1s 谱图(图 5c)在 398.3、399.8 和 400.7 eV 附近出现了三个峰, 分别对应于三种不同类型的 N 原子, 即吡啶 N (N-6, 23.7 at%)、吡咯 N (N-5, 19.6 at%) 和醌型 N (N-Q, 56.7 at%)^[28]. N-Q 的存在可以使材料具有稳定的氮掺杂量, 从而增强材料的导电性, 并且 NPCSs 中大量的掺杂 N 为锂离子的嵌入和脱出提供了丰富的活性位点, 使材料具有良好的倍率性能^[29,30].

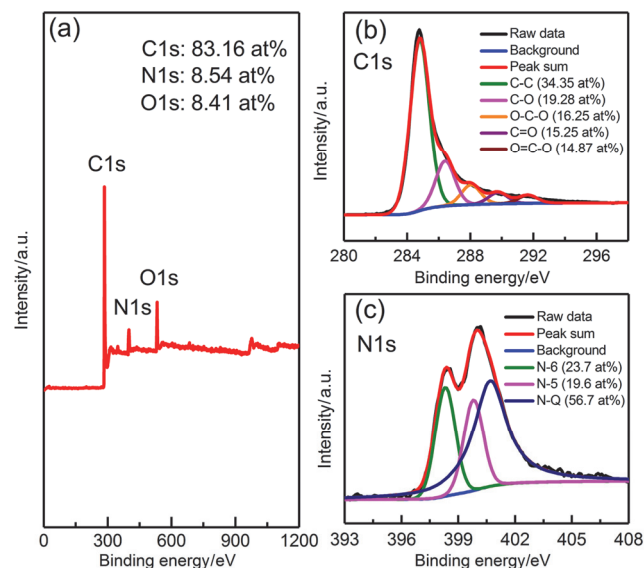


图5 (a) NPCSs的XPS全谱以及(b) C1s和(c) N1s高分辨图谱

Figure 5 (a) XPS survey spectrum, high-resolution (b) C1s and (c) N1s spectra for NPCSs

2.6 NPCSs电极的循环伏安和交流阻抗测试

图 6a 为 NPCSs 电极在扫描速度为 0.01 mV·s⁻¹, 电压范围为 0.01~3 V(vs. Li⁺/Li) 下的循环伏安曲线. 电极在第一圈向阴极扫描时约在 0.6 V 附近出现了一个明显的还原峰, 对应于电解液的分解, 固体电解质(SEI)膜的形成以及材料表面其他官能团的还原反应^[31]. 当向阳极扫描时, 在 0.2 V 的附近出现了一个较弱的氧化峰,

归因于石墨层间锂离子的脱出. 同时, 电极在 1.2 V 附近出现的较弱的氧化峰是由于锂离子从材料的缺陷、空洞、边缘以及角落中脱出所致^[32].

图 6b 为 NPCSSs 电极在开路电压下的交流阻抗图, 测试频率为 $10^{-3} \sim 10^5$ Hz. 由图可见, 该曲线在高频区和中高频区各有一个半圆, 接近低频区为一条直线. 基于图 6b 中下方插图的等效电路对交流阻抗曲线进行模拟和分析, 可以发现: 高频区较大的半圆对应于形成 SEI 膜时产生的电阻(R_f)和界面电容($CPE1$); 中高频区较小的半圆可归因于材料的传荷电阻(R_{ct})和电极材料与电解液的界面电容($CPE2$)^[33]; 接近低频区 45° 角的直线对应于 Warburg 阻抗(Z_w), 对应于锂离子在电极材料内部的固体扩散过程^[34]. 通过拟合数据可知, NPCSSs 的溶液电阻(R_s)和传荷电阻(R_{ct})分别为 4.27 和 30.2 Ω . 上述结果说明所合成的材料尽管石墨化程度不高, 但由于较高的氮含量和三维交联的网络结构, 该材料仍然具有良好的导电性和优异的电化学性能.

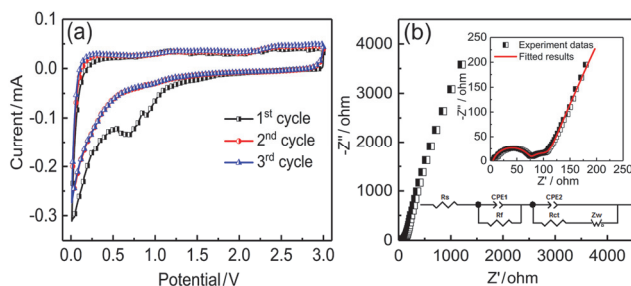


图 6 NPCSSs 电极在(a)0.01 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的循环伏安曲线, (b)交流阻抗图(嵌图为曲线高频区部分和模拟等效电路图)

Figure 6 (a) CV curves at scan rate 0.01 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) Nyquist impedance plot (the insets are the plot at high frequency region and the equivalent circuit for NPCSSs electrode)

2.7 NPCSSs 的充放电测试

如图 7a 为 NPCSSs 电极在电流密度为 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时不同循环次数下的充放电曲线. 由图可见, NPCSSs 电极第一圈的放电比容量为 $1935 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首圈的可逆比容量为 $948 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 显示了低的库伦效率. 容量衰减(或库伦效率较低)是由于电解液的分解、SEI 膜形成和锂离子的不可逆嵌入所致^[15]. 第一圈的放电曲线形状类似于文献报道^[35,36]. 从第二圈开始, NPCSSs 电极的充/放电容量接近, 意味着较高的库伦效率, 这也表明所形成的 SEI 膜比较稳定. 图 7b 为 NPCSSs 和 ABs 电极在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 10 圈和 $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环至 300 圈的循环寿命曲线. 由图可见, NPCSSs 电极和 ABs 电极首圈的可逆比容量分别为 $948 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $34 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 扣除乙炔黑的容量贡献后, NPCSSs 首圈实际可逆比容量为 $914 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 经过 20 次循环后 NPCSSs 电极的实际比容量降至 $463 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量下降主要是因为锂离子的不可逆嵌入和其表面的不可逆反应. 随后在 $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的 200 次循环中由于电极的

活化作用, 使得电极的实际可逆比容量逐步上升至 $637 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且循环到 300 圈后仍有 $523 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量, 较之石墨的理论容量($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)有较大的提升, 其原因可能是除了锂离子在石墨层间进行嵌入和脱出外, 还存在其它的储锂途径, 该结果与已报道的文献相一致^[37,38]. 在循环过程中, 该电极材料除了第一圈的库伦效率较低(40%)外, 之后的库伦效率从第二圈的 89% 增至第五圈的 95%, 便一直保持在 95% 以上, 显示出较高的电化学可逆性.

倍率性能是锂离子电池的一个重要指标. 因此 NPCSSs 和 ABs 电极在不同电流密度($200 \sim 3000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)下的比容量呈现在图 7c 中, 每个电流密度下循环 10 圈. 如图所示, NPCSSs 和 ABs 电极在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下第一圈的可逆比容量分别为 $743 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $45.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 扣除乙炔黑的容量贡献后, NPCSSs 实际的可逆比容量为 $697 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 当电流密度增加到 $3000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时电极实际的可逆比容量为 $355 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (第 50 圈), 容量保持率较第一圈为 51%. 当电流密度重新恢复到 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 电极的实际可逆比容量又恢复为 $813 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (第 100 圈), 与第一圈相比保持率为 117%, 容量大幅上升可以归因于充放电过程中电极的活化作用, 同时表明 NPCSSs 电极具有良好的结构稳定性^[4]. 此外, 如表 2 所示, 与文献报道的多孔炭材料相比, NPCSSs 显示出更加优异的倍率特性, 这可能归因于较薄炭片交错连接形成了快速的三维导电网络、丰富的多级孔道结构以及较高的比表面积和氮掺杂水平^[37].

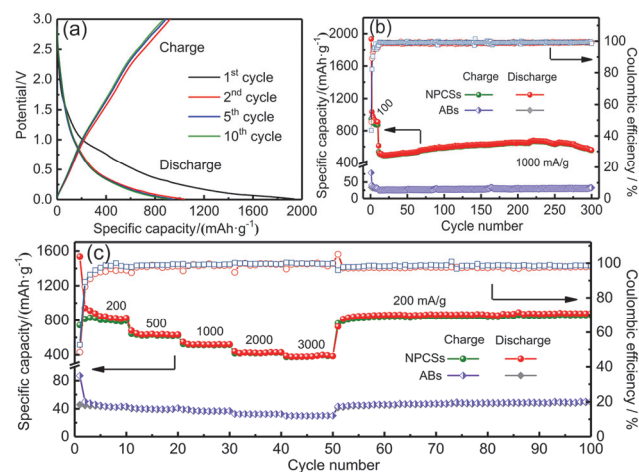


图 7 (a) NPCSSs 电极在选定圈数下的充放电曲线; NPCSSs 和 Abs 电极的 (b) 循环特性和 (c) 倍率特性

Figure 7 (a) Discharge and charge curves for specific cycles for NPCSSs electrode, (b) cycling performance and (c) rate performance for NPCSSs and ABs electrodes.

3 结论

以聚乙二醇(PEG)为炭源和粘接剂、三聚氰胺为氮源、氧化镁(MgO)为模板和造孔剂, 通过简单的物理混

表2 NPCSSs 电极与近期报道的炭材料的电化学性能对比

Table 2 A comparison of NPCSSs electrode with recently reported porous carbon in Li-ion battery

Electrode	Capacitance/ (mAh·g ⁻¹)	Current density/ (mA·g ⁻¹)	Reference
NPCNF-13	653~294	100~1000	[13]
N-PCS	542~215	500~3000	[18]
NPGM	672~317	100~1500	[32]
NC-2	600~199	100~3000	[39]
LHPC	795~268	100~1000	[40]
NPCSSs	697~355	200~3000	This work

合和一步热解的途径,实现了多孔炭形貌的交联,获得了氮掺杂多孔炭片网络(NPCSSs). 结构和性能的研究揭示了所合成的炭材料具有高的可逆容量、良好的循环稳定性和倍率性能. 在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下可逆比容量为 948 mAh·g⁻¹, 且在 1000 mA·g⁻¹ 下循环 300 圈后仍保持 556 mAh·g⁻¹ 的可逆比容量. 优异的电化学性能归因于材料较高的比表面积、丰富的孔结构和高的氮掺杂水平以及三维交联网络状导电结构. 因此,该炭材料有望在锂离子电池及其它储能器件中得到应用.

4 实验部分

4.1 材料的准备

实验所用的三聚氰胺、聚乙二醇(PEG)、氧化镁(MgO)、浓盐酸(HCl)、无水乙醇(C₂H₅OH)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)均为分析纯,使用的水为去离子水.

通过对 MgO/三聚氰胺/PEG 三元体系在不同热解温度下所得氮掺杂炭纳米片材料的前期研究,确定了最优热解温度为 700 °C. 因此,材料制备过程如图 8 所示,首先将 MgO、三聚氰胺和 PEG (*M_w*=6000)按质量比为 7:3:10 准确称量并混合均匀后,在 30 MPa 压力下将所得混合物压制成片状前驱体. 随后将该前驱体置于管式炉中在 N₂ 气氛下于 700 °C 热解 3 h, 升温速度为 5 °C·min⁻¹, 待温度自然冷却至室温后将中间产物放入 3 mol·L⁻¹ 的盐酸中浸泡洗涤多次以完全去除 MgO. 最后将样品用去离子水和无水乙醇交替洗涤至中性,并在 80 °C 下真空干燥 24 h 得到氮掺杂多孔炭片网络(NPCSSs).

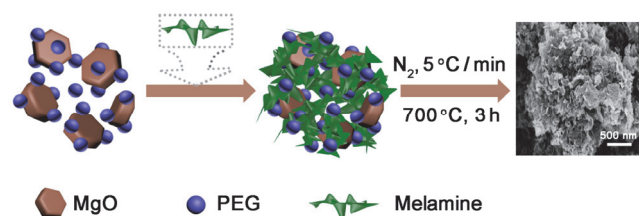


图8 NPCSSs 合成示意图

Figure 8 Schematic procedure for preparation of NPCSSs

4.2 电极制备

按质量比 7:2:1 将制备的活性物质 NPCSSs、导电剂乙炔黑(ABs)和聚偏氟乙烯(PVDF)粘接剂放入研钵中研磨 30 min 使其混合均匀,随后滴入一定量的 NMP 将混合物调为均匀的糊状物并用涂膜器均匀地刮涂在预先清理好的铜箔集流体上. 制备的电极在室温下放置一段时间后 80 °C 真空干燥 12 h. 随后用手动切片机切成直径为 1 cm 的圆片作为负极,活性物质负载量为 0.7 mg·cm⁻². ABs 电极的制备方法同上 [*m*(ABs):*m*(PVDF)=2:1, 负载量为 0.3 mg·cm⁻²].

4.3 锂离子电池的组装

所有电池的组装均在 Ar 气氛的手套箱里完成, O₂ 和 H₂O 含量均低于 0.1 ppm. 电池型号为 CR2025 型扣式电池,负极为制备的多孔炭材料,对电极为金属锂片,隔膜为美国 Celgard-2300 型多孔聚乙烯/聚丙烯复合膜,电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF₆ 的 EC 和 DEC(体积比为 1:1) 的混合溶液.

4.4 样品的表征及测试

采用德国 Brükker D8 Advance 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试(Cu Kα 辐射, λ=0.154056 nm), 扫描范围 2θ=10°~80°; 德国 Zeiss 55VP 扫描电子显微镜(SEM), 日本 HITACHI-600 和 JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)对样品进行形貌分析; 德国 Brükker VERTEX70 进行红外吸收光谱(FTIR)测试(扫描段数为 400~4000 cm⁻¹); 德国 Brükker Senterra spectrometer 进行拉曼(Raman)光谱测试; 彼奥德 SSA-4200 进行样品比表面积(BET)的测定; 采用美国 Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250Xi 进行样品 X 射线光电子能谱(XPS)分析; 使用上海辰华 CHI760E 电化学工作站和 CT2001A 蓝电测试系统对电极进行电化学测试.

References

- [1] Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. M. *Science* **2011**, 334, 928.
- [2] Yoshino, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5798.
- [3] Zheng, Z.; Wu, Z. G.; Xiang, W.; Guo, X. D. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 501. (郑卓, 吴振国, 向伟, 郭孝东, 化学学报, **2017**, 75, 501.)
- [4] Lv, Z. Y.; Feng, R.; Zhao, J.; Fan, H.; Xu, D.; Wu, Q.; Yang, L. J.; Chen, Q.; Wang, X. Z.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 1013. (吕之阳, 冯瑞, 赵进, 范豪, 徐丹, 吴强, 杨立军, 陈强, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2015**, 73, 1013.)
- [5] Palacin, M. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2565.
- [6] Li, H.; Wang, Z. X.; Chen, L. Q.; Huang, X. J. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4593.
- [7] Xu, Y. X.; Lin, Z. Y.; Zhong, X.; Papandrea, B.; Huang, Y.; Duan, X. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 5345.
- [8] Ou, J. K.; Zhang, Y. Z.; Chen, L.; Zhao, Q.; Meng, Y.; Guo, Y.; Xiao, D. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 6534.
- [9] Du, J.; Lin, N.; Qian, Y. T. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 147. (杜进, 林宁, 钱逸泰, 化学学报, **2017**, 75, 147.)
- [10] Zhang, N.; Zhao, Q.; Han, X. P.; Yang, J. G.; Chen, J. *Nanoscale* **2014**, 6, 2827.
- [11] Zhu, X.; Ning, G. Q.; Ma, X. L.; Fan, Z. J.; Xu, C. G.; Gao, J. S.; Xu, C. M.; Wei, F. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 14023.
- [12] Etacheri, V.; Haik, O.; Goffer, Y.; Roberts, G. A.; Stefan, I. C.; Fasching, R.; Aurbach, D. *Langmuir* **2012**, 28, 965.

- [13] Nan, D.; Huang, Z. Y.; Kang, F. Y.; Shen, W. C. *New Carbon Materials* **2016**, *31*, 393. (楠顶, 黄正宏, 康飞宇, 沈万慈, 新型炭材料, **2016**, *31*, 393.)
- [14] Bulusheva, L. G.; Arkhipov, V. E.; Fedorovskaya, E. O.; Zhang, S.; Kurenya, A. G.; Kanygin, M. A.; Asanov, I. P.; Tsygankova, A. R.; Chen, X. H.; Song, H. H.; Okotrub, A. V. *J. Power Sources* **2016**, *311*, 42.
- [15] Wen, L.; Liu, C. M.; Song, R. S.; Luo, H. Z.; Shi, Y.; Li, F.; Chen, H. M. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 333. (闻雷, 刘成名, 宋仁升, 罗洪泽, 石颖, 李峰, 成会明, 化学学报, **2014**, *72*, 333.)
- [16] Chen, M.; Yu, C.; Liu, S. H.; Fan, X. M.; Zhao, C. T.; Zhang, X.; Qiu, J. S. *Nanoscale* **2015**, *7*, 1791.
- [17] Zhang, L. J.; Xia, G. L.; Guo, Z. P.; Sun, D. L.; Li, X. G.; Yu, X. B. *J. Power Sources* **2016**, *324*, 294.
- [18] Li, D. D.; Ding, L. X.; Chen, H. B.; Wang, S. Q.; Li, Z.; Zhu, M.; Wang, H. H. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16617.
- [19] Roberts, A. D.; Wang, S. X.; Li, X.; Zhang, H. F. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17787.
- [20] Akiyama, T.; Zhu, C. Y. *Green Chem.* **2016**, *18*, 2106.
- [21] Wang, C. Y.; Feng, L. L.; Li, W.; Zheng, J.; Tian, W. H.; Li, X. G. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2012**, *105*, 21.
- [22] Zhong, J. L.; Guo, F. J.; Mi, H. Y. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2015**, *31*, 2128. (钟佳亮, 郭凤娇, 米红宇, 无机化学学报, **2015**, *31*, 2128.)
- [23] Zhang, X. J.; Zhu, G.; Wang, M.; Li, J. B.; Lu, T.; Pan, L. K. *Carbon* **2017**, *116*, 686.
- [24] Guo, N. N.; Li, M.; Wang, H.; Sun, X. K.; Wang, F.; Yang, R. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 101372.
- [25] Pumera, M. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 668.
- [26] You, L. J.; Zhang, Y. T.; Xu, S.; Guo, J.; Wang, C. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 15179.
- [27] Huang, C. W.; Wu, Y. T.; Hu, C. C.; Li, Y. Y. *J. Power Sources* **2007**, *172*, 460.
- [28] Wang, S. X.; Chen, S. L.; Wei, Q. L.; Zhang, X. K.; Wong, S. Y.; Sun, S. H.; Li, X. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 336.
- [29] Jeong, H. M.; Lee, J. W.; Shin, W. H.; Choi, Y. J.; Shin, H. J.; Kang, J. K.; Choi, J. W. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2472.
- [30] Li, Z.; Xu, Z. W.; Tan, X. H.; Wang, H. L.; Holt, C. M. B.; Stephenson, T.; Olsen, B. C.; Mitlin, D. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 871.
- [31] Wang, H. G.; Wang, Y. H.; Li, Y. H.; Wan, Y. C.; Duan, Q. *Carbon* **2015**, *82*, 116.
- [32] Sui, Z. Y.; Wang, C. Y.; Yang, Q. S.; Shu, K. W.; Liu, Y. W.; Han, B. H.; Wallace, G. G. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18229.
- [33] Chang, K.; Chen, W. X. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4720.
- [34] Etacheri, V.; Hong, C. N.; Pol, V. G. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 11191.
- [35] Zhu, C. Y.; Akiyama, T. *Green Chem.* **2015**, *18*, 2106.
- [36] Song, R.; Song, H. H.; Zhou, J. S.; Chen, X. T.; Wu, B.; Yang, H. Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12369.
- [37] Ou, J. K.; Yang, L.; Zhang, Y. Z.; Chen, L.; Guo, Y.; Xiao, D. *Chinese J. Chem.* **2015**, *33*, 1293.
- [38] Qie, L.; Chen, W. M.; Wang, Z. H.; Shao, Q. G.; Li, X.; Yuan, L. X.; Hu, X. L.; Zhang, W. X.; Huang, Y. H. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2047.
- [39] He, B.; Li, W. C.; Lu, A. H. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 579.
- [40] Zhang, W. L.; Yin, J.; Lin, Z. Q.; Lin, H. B.; Lu, H. Y.; Wang, Y.; Huang, W. M. *Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 1136.

(Zhao, X.)