

预锂化对酚醛树脂硬炭结构和电化学行为的影响研究

葛传长^{1,2*}, 曾繁俊¹, 乔永民^{1,2}

¹上海杉杉科技有限公司, 上海

²宁波杉杉新材料科技有限公司, 浙江 宁波

Email: *chuanzhang0012@126.com, qiao.yongmin@shanshantech.com

收稿日期: 2021年5月7日; 录用日期: 2021年6月17日; 发布日期: 2021年6月25日

摘要

为了提高酚醛树脂基硬炭的电化学性能, 以间苯二酚和对苯二甲醛为原料、磷酸为促进剂制备了掺磷酸树脂低温热解碳, 再经不同富锂化合物浸渍和高温碳化制得了预锂化的酚醛树脂硬炭, 利用SEM、N₂等温吸脱附、XRD、Raman和电化学测试技术解析了LiNO₃、CH₃COOLi以及LiOH对磷掺杂酚醛树脂硬炭结构和电性能的影响。结构表征结果显示, 不同锂化物预锂化的酚醛树脂硬炭比表面积和总孔隙(尤其微孔)显著降低, 平均孔径明显增大, 而预锂化对硬炭晶格参数无明显影响。电性能测试结果表明, 预锂化的酚醛树脂硬炭可逆脱锂容量和首次库伦效率均显著升高, 循环性能得到明显改善。其中, 经5 wt% LiOH预锂化的样品电化学性能最佳, 可逆容量和首次库伦效率分别达到425 mAh/g和72.2%, 而未预锂化样品可逆容量和首次库伦效率分别仅为324 mAh/g和62.3%。

关键词

硬炭负极, 预锂化, 微观结构, 电化学性能

The Effect of Prelithiation Treatment on the Structure and Electrochemical Behavior of Phenolic Resin Based Hard Carbon

Chuanzhang Ge^{1,2*}, Fanjun Zeng¹, Yongmin Qiao^{1,2}

¹Shanghai Shanshan Technology Co., Ltd., Shanghai

²Ningbo Shanshan New Material Science & Technology Co., Ltd., Ningbo Zhejiang

Email: *chuanzhang0012@126.com, qiao.yongmin@shanshantech.com

*通讯作者。

Abstract

In this work, a novel prelithiation method is adopted to improve the electrochemical performance of phenolic resin based hard carbon by using resorcinol and terephthalaldehyde as the raw materials and phosphoric acid as the crosslink promoter. Thus, the prelithiated hard carbons were prepared by impregnating the phenolic resin based low temperature pyrolysis carbon with different lithium compounds and following with high temperature carbonization. The effect of compound LiNO_3 , CH_3COOLi and LiOH on the structure and electrochemical properties of the obtained samples were detailly investigated using scanning electron microscope, nitrogen adsorption, X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy and electrochemical experiments. The structural characterization results show that the specific surface area and total pore volume (especially micropore volume) of the prelithiated hard carbons were significantly reduced and the average pore size obviously increased. However, the prelithiation has no prominent influence to the microcrystalline structure of the hard carbon. The electrochemical test show that the reversible delithiation capacity and initial coulombic efficiency of the hard carbons are significantly increased and the cycling performance are obviously improved after the prelithiation. Especially, the sample treated with 5 wt% LiOH exhibits the best electrochemical performance with a charge capacity of 425 mAh/g and initial coulombic efficiency of 72.2% while the non-prelithiated sample only delivers a charge capacity of 324 mAh/g with initial coulombic efficiency of 62.3%.

Keywords

Hard Carbon Anode, Prelithium, Microstructure, Electrochemical Performance

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锂离子电池性能的优劣与采用的负极材料息息相关。长久以来，碳材料被公认为优异的电化学嵌锂宿主材料[1] [2] [3]。随着移动终端用电设备的性能不断提升，目前已商业化应用的石墨负极材料(理论容量低、倍率及循环性差)越来越难以满足日益发展的电子设备、新能源汽车等对高性能锂离子电池的要求。

与传统石墨相比，硬炭具有各向同性的结构特征，且层间距大于石墨片层，易于锂离子的快速扩散，因而具有优异的倍率性能和循环性能。另外，硬炭结构中存在的丰富孔隙结构为锂离子提供了更多存储空间，因而具有更高的比容量[4]。硬炭多方面的显著优势使其在动力型锂离子电池方面再次成为研究的热点。目前，硬炭材料的研究主要集中在前驱体种类、制备方法等对材料结构和性能的影响[5] [6] [7] [8]。其中，酚醛树脂由于原料种类丰富、合成工艺简单、残碳率高、结构易于调控而被广泛关注与研究[4] [9] [10]。

对于酚醛树脂硬炭，其结构受原料前驱体以及制备条件的影响较大[5] [11]，作为锂离子电池负极时，首次不可逆容量较大和首次库伦效率较低，严重制约了其性能发挥。而 SEI 膜的形成和活性官能团的锂化反应是造成其不可逆容量的主要原因[12] [13]。区别于石墨类材料，硬炭 SEI 膜不仅会在材料表面形成，同时也会在材料内部微孔孔道内形成[14]。因此，减少或防止电解液组分进入微孔孔道以及去除活性官能

团是降低不可逆容量、提高首效的关键。高温热处理可以有效收缩微孔以及钝化材料表面，但是也会伴随着可逆容量的显著降低[15]。CVD 沉积法可实现填孔但存在控制困难的问题，难以规模化应用[16]。采用金属锂预锂化虽然可以显著提高首效，但是存在较大的操作安全问题，且成本和对设备的要求高[17]。Mukai [14]等采用固态碳酸锂对不同热处理阶段的无定型炭进行微孔修饰，虽然显著降低了不可逆容量，但也仍存在固相反应均匀性问题。因此，开发一种简便有效的提升硬炭可逆容量、降低不可逆容量的方法显得尤为必要。

针对上述问题，本文选取酚醛树脂作为硬炭制备的前驱体，以硬炭为研究对象，从提高首次库伦效率、可逆容量以及循环性能方面出发，提出一种富锂化合物溶液浸渍预锂化方法，研究了不同富锂化合物的引入对酚醛树脂硬炭材料结构和性能的影响。

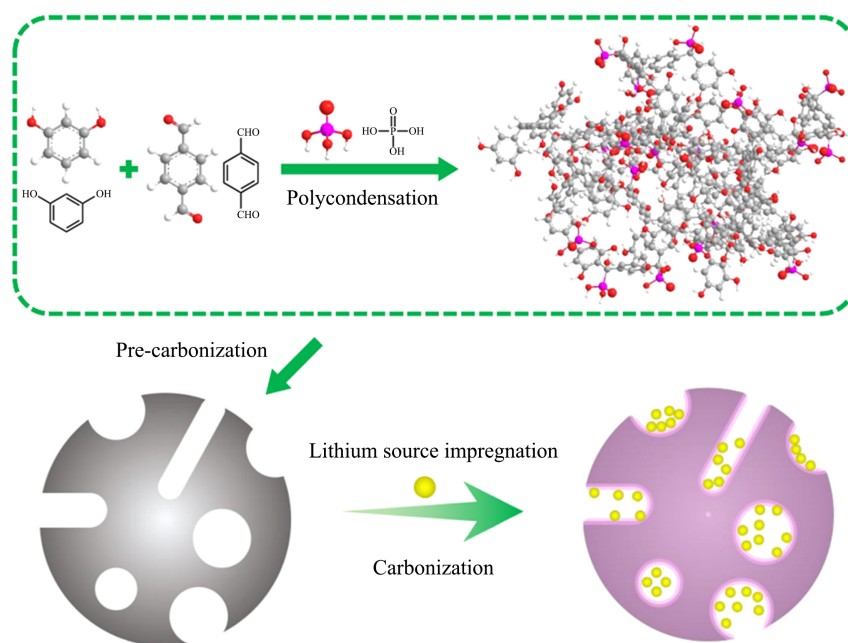


Figure 1. Scheme of the preparation and prelithiation of phenolic resin based hard carbon
图 1. 酚醛树脂基硬炭制备及预锂化示意图

2. 实验

2.1. 实验试剂

试剂：间苯二酚，对苯二甲醛，磷酸，硝酸锂，醋酸锂，氢氧化锂，所有化学试剂均为 AR 分析纯，采购于阿拉丁试剂。

2.2. 材料制备

酚醛树脂硬炭的制备及其预锂化示意图如图 1 所示。具体方法为：将间苯二酚(AR 分析纯，国药集团化学试剂有限公司)、对苯二甲醛和交联促进剂磷酸按照 2:1:0.5 的摩尔比溶于乙醇中，在 50℃下搅拌均匀至凝胶。将所得凝胶在 60℃下密封老化 24 h，然后在 80℃下真空脱除溶剂。将所得酚醛树脂在氮气保护下于管式炉中 600℃预碳化 1 h，所得热解碳采用球磨制粉并过 300 目标准筛，取筛下料。然后分别取一定质量的酚醛树脂基碳粉分散于去离子水中，分别加入 5 wt% LiNO₃、CH₃COOLi 和 LiOH 并在 80℃下浸渍搅拌 1 h，所得浆料经 100℃鼓风干燥箱干燥去除水分后再采用管式炉在氮气保护下于 1000℃碳化

4 h 得到预锂化样品, 分别标记为 FHCN、FHCL 和 FHCH。为了对比, 酚醛树脂基碳粉未经锂化直接采用管式炉在氮气保护下于 1000℃ 碳化 4 h 所得样品记为 FHC。

2.3. 结构表征

样品的粒度分布采用马尔文激光粒度仪(Mastersizer 3000)测定。表面形貌采用扫描电子显微镜日本电子 JSM-7500F。晶体结构分析采用 Rigaku D/max 2550V 型 X 射线衍射仪进行测试, 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$, 波长 0.154056 nm, 采集范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$, 测试前采用 Si 标样对仪器进行校正, 消除仪器误差。拉曼(Raman)光谱分析采用英国 Renishaw 公司 InVia-Reflex 型光谱仪, Ar 离子激光源, 激光波长为 514.5 nm, 扫描范围 $500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 。比表面积和孔结构采用美国麦克 ASAP 2460 型全自动吸附解吸仪测定, 吸附质为氮气, 测定温度为 77 K, 样品比表面积 SBET 由 BET (Brunauer-Emmett-Teller)法计算得到, 总孔容(V_t)以相对压力 $P/P_0 = 0.996$ 时的 N_2 吸附量换算成液氮体积得出, 微孔孔容由 t-Plot 法计算得到。

2.4. 电化学性能测试

极片制备: 将活性材料、导电炭黑和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照 85:3:12 的质量比加入 N-甲基吡咯烷酮中搅拌混合均匀, 将浆料均匀涂布在铜箔集流体上, 控制面密度在 6 mg/cm 左右, 然后于 110°C 下真空干燥 4 h。干燥好的极片经对辊机辊压后冲压成直径 1.6 cm 的圆形极片并称量。以 celgard 2400 型聚丙烯微孔膜为隔膜, 1 mol/L LiPF_6 溶液(EC:DMC:EMC = 1:1:1 体积比)为电解液, 金属锂片为对电极, 在充满氩气的手套箱中组装成 2430 型扣式电池。

电性能测试: 在美国 Arbin-BT2000 型电化学测试系统上进行室温恒电流充放电测试、倍率性能和循环性能测试, 电压范围为 $0\sim 2.0\text{ V}$ (vs. Li/Li^+)。循环伏安测试在电化学工作站 Zahner IM6ex 上进行, 扫描电压范围为 $0\sim 2.0\text{ V}$, 扫描速度为 0.5 mV/s ; 交流阻抗测试频率范围为 $0.01\sim 100,000\text{ Hz}$, 正弦激励电压为 5 mV 。

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征与分析

不同方法处理的掺磷酚醛树脂硬炭 SEM 形貌如图 2 所示。从图 2 可以看出, 未预锂化样品 FHC (图 2(a))和预锂化样品(图 2(b), 图 2(c), 图 2(d))颗粒均呈现不规则的多棱角形貌, 粒度分布较宽。但未预锂化样品 FHC 颗粒表面明显更加光滑, 多细小颗粒。而预锂化后, 样品中的细粉明显减少, 部分细小颗粒粘附至大颗粒表面, 而使得大颗粒表面变得粗糙凸起, 这一点与粉体体积中值粒径(D_{50})的略微增大相一致。另外, 预锂化后样品中的细小颗粒也发生明显的团聚现象, 这可能与锂化物高温分解所产生的粘结效应或表面锂化作用有关。

图 3(a)为经不同方法处理得到硬炭的 XRD 衍射图谱。由图可知, 直接碳化样品 FHC 和预锂化样品 FHCN、FHCL、FHCH 在 $2\theta = 23^\circ$ 和 44° 附近均出现衍射包峰, 分别对应碳的(002)和(100)晶面结构[18], 表明所得硬炭均为典型的无定形结构。根据(002)晶面对应的衍射峰位($2\theta_{002}$), 利用布拉格方程[19]计算得到各样品层间距, 结果如表 1 所示。可知, 相比于 FHC, 预锂化硬炭的 $d_{(002)}$ 并未发生显著改变, 表明预锂化对硬炭内部微晶结构影响甚微。此外, 预锂化样品 XRD 图谱中未发现明显的锂化物衍射峰, 表明引入的锂源已均匀分布于材料中。

图 3(b)为各样品的 Raman 光谱图。根据 Raman 光谱, 各硬炭样品均在 1350 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 左右出现典型拉曼吸收峰, 分别对应于 sp^3 杂化碳原子振动形成的 D 峰和 sp^2 碳原子 E_{2g} 振动形成的 G 峰[20]。D 峰和 G 峰的面积比值(I_D/I_G)可以反映碳的石墨化或缺陷程度。通常 I_D/I_G 值越大, 代表样品的碳结构无

序度越高[21]。各样品的 I_D/I_G 值计算结果如表 1 所示。与 FHC 相比, 各预锂化样品的 I_D/I_G 值未发生明显改变(略有增大趋势), 该结果与 XRD 数据具有较高的一致性。需要指出的是, 与 FHC 相比, 预锂化样品的粉末电阻率均有不同程度的增加(如表 1 所示), 表明预锂化后样品的导电性有所下降, 这可能与锂化物在材料表面发生化学性反应生成电子不良受体有关。

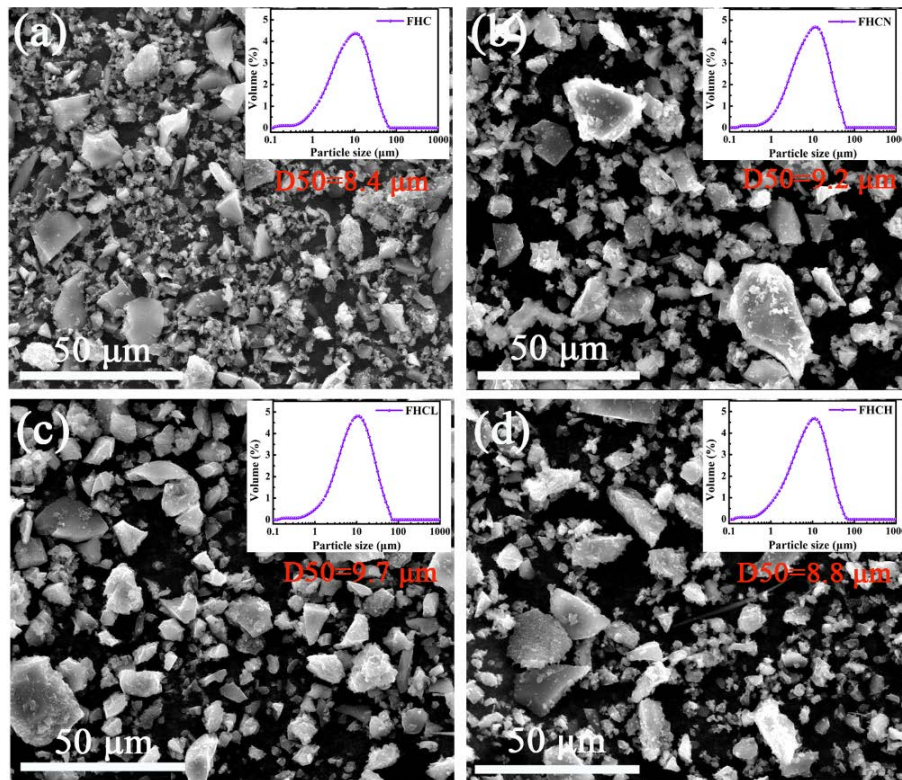


Figure 2. SEM images of the hard carbons obtained by different methods (a) FHC; (b) FHCN; (c) FHCL; (d) FHCH

图 2. 不同方法所得硬炭的扫描电镜图: (a) FHC; (b) FHCN; (c) FHCL; (d) FHCH

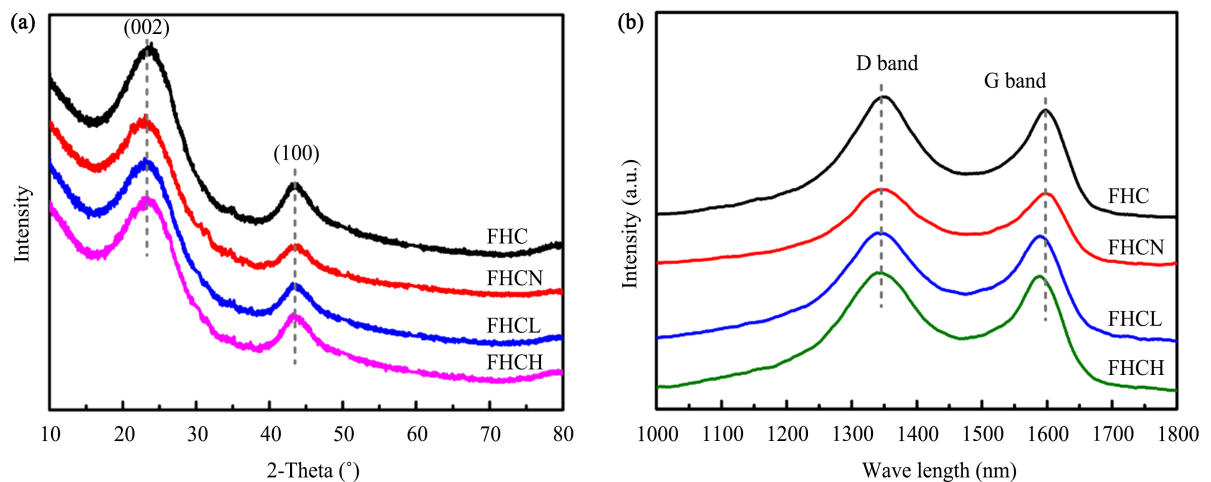


Figure 3. (a) XRD patterns and (b) Raman spectrums of the hard carbons prepared by different methods

图 3. (a) 不同方法所得硬炭 XRD 衍射图谱和(b) 拉曼光谱

Table 1. Structure parameters of the obtained hard carbons
表 1. 不同硬碳样品对应的结构参数

Samples	$d_{(002)}$ (Å)	I_D/I_G^a	PR^b mΩ/mm	S_{BET} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	$V_{micropores}$ (cm ³ /g)	D_{mea}^c nm
FHC	3.70	2.0	1.87	19.8	0.023525	0.007040	4.8
FHCN	3.71	2.0	3.93	3.6	0.018615	0.000471	20.9
FHCL	3.72	2.1	2.81	5.5	0.019920	0.001088	14.6
FHCH	3.71	2.1	2.66	5.0	0.017039	0.000923	13.7

^aThe integral intensity ratio of D-peak against G-peak; ^bPowder resistivity, ^cAverage pore diameter.

为了进一步研究预锂化对酚醛树脂硬碳微观结构的影响,对所制得的样品进行了 N₂ 吸脱附测试,结果如图 4(a)所示。根据 IUPAC 的分类,所有样品均呈现 IV 型吸脱附等温线特征。对于 FHC,其吸附等温线在低压区 $P/P_0 < 0.1$ 有较多的吸附量,说明样品中存在较丰富的微孔,另外在相对压力(P/P_0) 0.6~0.9 之间也存在氮气吸附量增加的过程,表明材料中存在一定数量的中大孔结构[22]。而经预锂化后,样品 FHCN、FHCL 和 FHCH 在低压区的吸附量显著降低,表明预锂化导致硬碳样品微孔含量的损失,这可能是因锂化物进入微孔内部所导致。根据吸脱附曲线计算出的各样品的比表面积及孔结构列于表 1。从表中可以看出,预锂化使所得样品比表面积急剧减小,孔容(尤其是微孔含量)明显下降,其中微孔被填充是导致比表面积降低的主要原因。需要指出的是,不同锂化物对微孔的填充程度存在较大差异,这可能与各锂化物扩散系数大小以及对硬碳基体刻蚀作用强度不同有关。由 DFT 法计算得到的各样品孔径分布如图 4(b)所示。可知,相比于 FHC,各预锂化样品在微孔(<2 nm)范围内的孔强度明显减弱而中大孔分布基本没有变化。值得注意的是,各预锂化样品在孔径 4~6 nm 处形成了一定强度的孔分布,表明预锂化可以在一定程度上实现造孔和拓展中孔的连续分布。

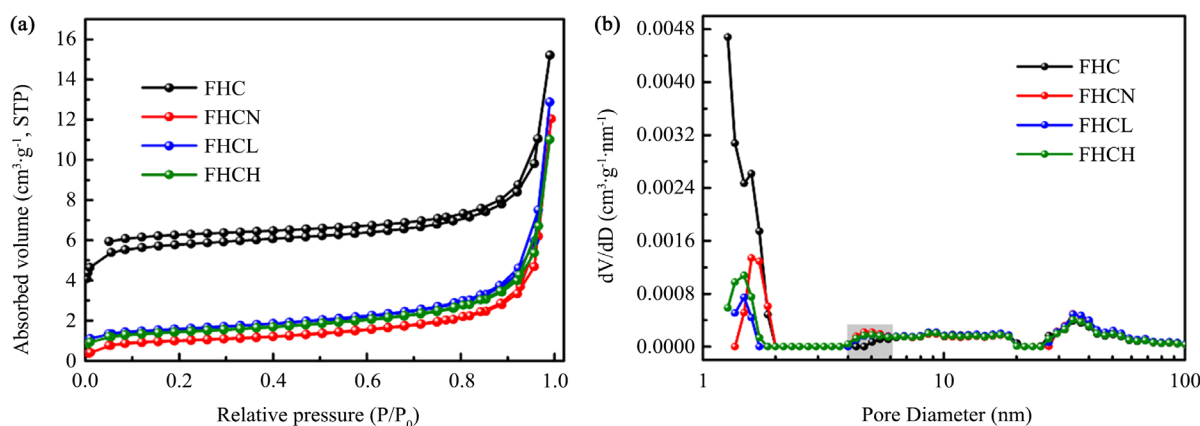


Figure 4. (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) DFT porous distribution of the hard carbons obtained by different methods

图 4. (a) 不同方法所得硬碳的 N₂ 吸脱附等温线和(b) DFT 孔径分布

3.2. 电化学性能表征与分析

采用恒流充放电考察了所得样品的电化学性能。图 5(a)为各样品的首次充放电曲线,电流密度为 0.1 C (40 mA/g)。由图可知,未预锂化样品 FHC 的嵌锂容量为 520.0 mAh/g,而脱锂容量仅为 323.9 mAh/g,首次库仑效率为 62.3%,不可逆容量较大。一般认为,硬碳的不可逆容量主要来源于材料表面 SEI 膜的形成[23]和微孔对锂离子的化学性吸附作用[24]。相比于 FHC,预锂化样品 FHCN、FHCL、FHCH 的可

逆脱锂容量显著增加,分别为 390.8 mAh/g、405.3 mAh/g 和 425.2 mAh/g;首次库伦效率也得到明显提高,分别为 67.0%、70.9%和 72.2%。对于硬炭的脱锂机制, Park [25]等把充电曲线按照斜率的不同划分为近于 0 V、0~1.2 V 和大于 0.8 V 这 3 个不同充电阶段。但由于硬炭组成和结构的连续性,该 3 个阶段存在部分电位重叠,为了更好地理解和分析预锂化对硬炭可逆容量的影响,我们进一步把硬炭的充电曲线划分为 0~0.12 V、0.12~0.8 V 和大于 0.8 V 的 3 个阶段,分别对应于微孔脱锂(位点 I)、无序碳层脱锂(位点 II)和端面碳或官能团脱锂(位点 III),具体如图 5(b)所示。各样品首次充电曲线分析计算结果如表 2 所示。根据表 2 可知,与 FHC 相比,预锂化样品微孔可逆脱锂容量显著增加,表明微孔含量的减少并不会影响可逆储锂量。这可能与锂化物进入微孔与孔道中的化学活性位进行锂化反应从而避免因电化学锂化形成过多的“死锂”有关。

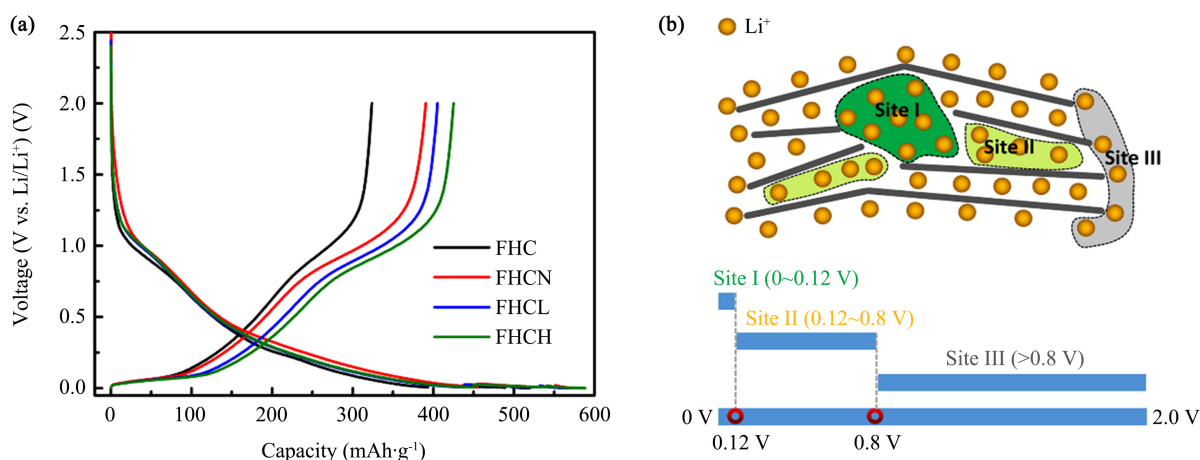


Figure 5. (a) Initial charge and discharge curves of the hard carbons obtained by different methods and (b) Schematic diagram of the classification of lithiation/delithiation sites for hard carbon

图 5. (a) 不同方法所得硬炭的首次充放电曲线和(b) 硬炭脱嵌锂位点分类示意图

Table 2. Electrochemical performance parameters of the hard carbons obtained by different methods

表 2. 不同方法所得硬炭电化学性能参数

Samples	CC_I^a (mAh/g)	CC_{II}^b (mAh/g)	CC_{III}^c (mAh/g)	CC^d (mAh/g)	DC^e (mAh/g)	ICE^f (%)	$RE1^g$ (%)	$RE2^h$ (%)
FHC	91.5	137.3	95.1	323.9	520.0	62.3	60.4	87.0
FHCN	100.6	146.4	143.8	390.8	583.5	67.0	57.1	88.3
FHCL	121.1	150.7	133.5	405.3	571.7	70.9	56.6	87.7
FHCH	132.0	155.0	138.2	425.2	588.5	72.2	57.2	88.5

^aCharge capacity of Site I; ^bCharge capacity of Site II; ^cCharge capacity of Site III; ^dTotal charge capacity of the first cycle; ^eTotal discharge capacity of the first cycle; ^fInitial coulombic efficiency; ^gThe retention ratio of charge capacity of the first cycle at 3 C against the charge capacity of the initial cycle at the beginning 0.1 C; ^hThe recovery ratio of the first cycle charge capacity of the final 0.1 C against the charge capacity of the initial cycle at the beginning 0.1 C.

然而不同锂化物对酚醛树脂硬炭的预锂化效果差异较大。对于微孔可逆脱锂容量 CC_I , 样品容量顺序为: FHCN < FHCL < FHCH, 这可能是由于三种锂化物中, $LiNO_3$ 微孔扩散系数最高, 样品孔道被过度填充, 导致 FHCN 剩余微孔含量最少, 因而其微孔可逆储锂量最低。对于 CH_3COOLi 和 $LiOH$, 前者离子半径较后者大, 从而在微孔中扩散较为困难, 导致样品 FHCL 的微孔含量高于 FHCH。而 CH_3COOLi 的不充分填充进一步导致样品 FHCL 微孔活性位点未被完全锂化, 因而使得 FHCL 的 CC_I 容量低于 FHCH。

对于无序碳层可逆脱锂容量 CC_{II} ，预锂化样品略高于对比样 FHC，这个可能与锂化物对样品浅表层碳的修饰和渗透而使材料整体无定型度增大有关。该推断可由 XRD 结果 $d_{(002)}$ 值和拉曼 I_D/I_G 比值的微弱增大得到进一步确认。对于端面碳或官能团可逆脱锂容量 CC_{III} ，预锂化样品同样显著高于对比样 FHC，这可能是由于高温碳化后经锂化物修饰的表层碳能够形成更多的可逆储锂位点，而且锂化物扩散进入微孔内的数量越多所能反应产生的可逆储锂位点就越多，从而 CC_{III} 也越大，即 CC_{III} 的大小与预锂化样品剩余微孔含量成反比。

对所得硬碳样品中的脱嵌锂行为进一步采用循环伏安(CV)进行了测试分析。图 6 为各样品在电压范围为 0~2 V、扫描速率为 0.5 mV/s 条件下的前三周 CV 曲线。对于未预锂化样品 FHC (图 6(a))，其首周还原反应过程中在 0.3~0.8 V 范围内出现不可逆还原峰，对应于样品表面 SEI 膜的形成[26]。在 0~0.3 V 区间内有一对可逆氧化还原峰，可对应于硬碳材料碳层间嵌脱锂行为和微孔脱储锂行为，而在 0.9~1 V 的高电势范围内存在一对较平缓的氧化还原包峰，则对应于锂离子在无序碳层的端面或缺陷位上的可逆吸脱附行为[27] [28]。相比于 FHC，预锂化样品(图 6(b)~(d))首周 SEI 膜形成的不可逆还原峰强度按照 $FHCN < FHCL < FHCH$ 的顺序显著减弱，表明预锂化能够有效钝化材料表面的活性位点，减少电化学次生 SEI 膜的形成，提高了首次库伦效率。同时，预锂化样品在 0.9 V 左右的氧化峰强度依次按 FHCN、FHCL、FHCH 的顺序逐渐增强，表明预锂化后样品的可逆脱锂容量获得了显著提高。此结果与恒流充放电曲线结果相一致。

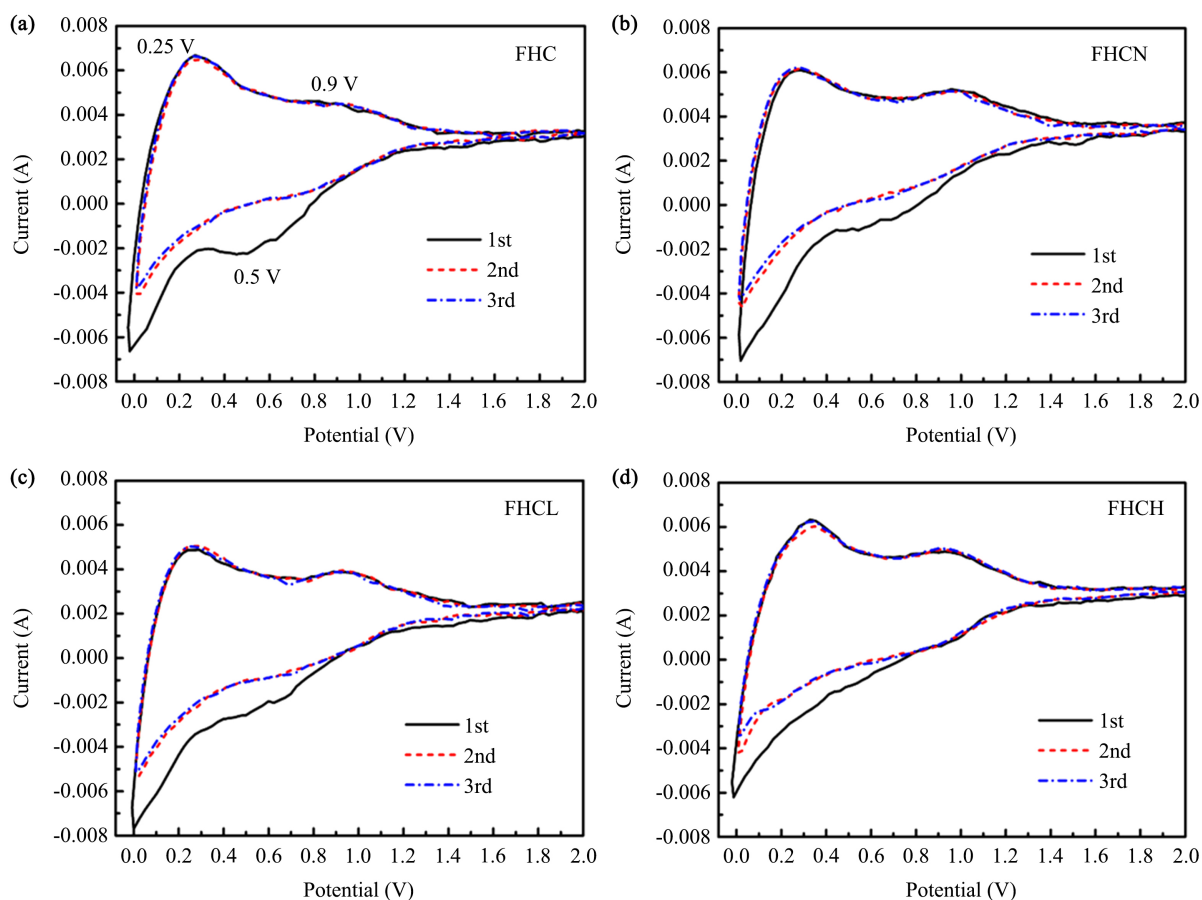


Figure 6. Cyclic voltammetric profiles of the hard carbons obtained by different methods at a scan rate of 0.5 mV/s
图 6. 不同方法所得硬碳在 0.5 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线

预锂化对酚醛树脂硬炭动力学性能的影响可通过不同电流密度下的倍率测试进行了考察, 结果如图 7(a)所示。可知, 在不同电流密度下, 预锂化样品的可逆容量均显著高于 FHC。当电流密度为 3 C 时, 样品 FHCN、FHCL 和 FHCH 倍率保持率 $RE1$ 经计算(见表 2)分别为 57.1%、56.6%和 57.2%, 低于 FHC 的 60.4%。就此原因我们对样品进行了交流阻抗(EIS)测试, 结果如图 7(b)所示。EIS 中位于中频区域的半圆对应的是电荷通过电极材料/电解液界面的转移阻抗(R_{ct})大小, 半圆越大则 R_{ct} 越大, 意味着材料对电子和离子的传导速率越小, 反应动力学性能越差[29] [30]。各样品的 R_{ct} 大小顺序为 FHCL > FHCN > FHCH > FHC, 与倍率测试结果相吻合。预锂化样品较大的 R_{ct} 值可能与其粉末电导率下降有关。当电流密度由 3 C 重新恢复至 0.1 C 时, FHCN、FHCL 和 FHCH 的容量恢复率 $RE2$ 经计算(见表 2)分别为 88.3%、87.7%和 88.5%, 略高于 FHC 的 87.0%, 表明预锂化样品在经高倍率循环后依然保持了相当好的结构稳定性。

各预锂化样品与 FHC 在 0.3 C 下的循环性能对比如图 8 所示。从图中可以看出, 预锂化样品循环首周效率远高于 FHC, 且在第 2 周之后充放电效率一直保持在 97%以上, 表现出良好的循环稳定性。在 100 周循环之后, 样品 FHCN、FHCL、FHCH 和 FHC 的可逆充电比容量分别为 303.4 mAh/g、313.0 mAh/g、338.0 mAh/g 和 247.9 mAh/g, 对应的 100 周循环容量保持率经计算分别为 78.1%、77.7%、79.8%和 76.5%, 表明酚醛树脂硬炭经预锂化后循环稳定性得到较大程度提高。

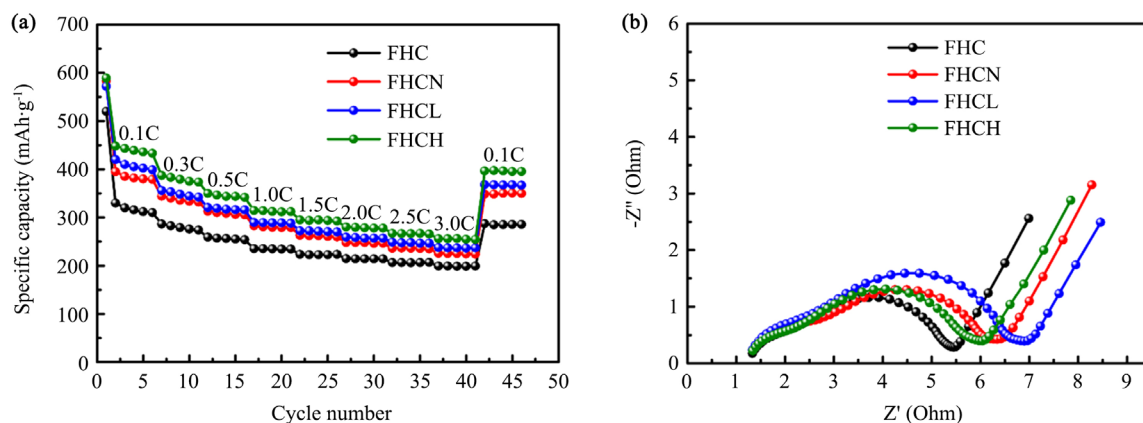


Figure 7. (a) Rate performance under different current density and (b) Electrochemical Impedance Spectroscopy of the different hard carbons

图 7. (a)不同电流密度下各硬炭样品的倍率性能和(b) 各硬炭样品对应的交流阻抗谱图

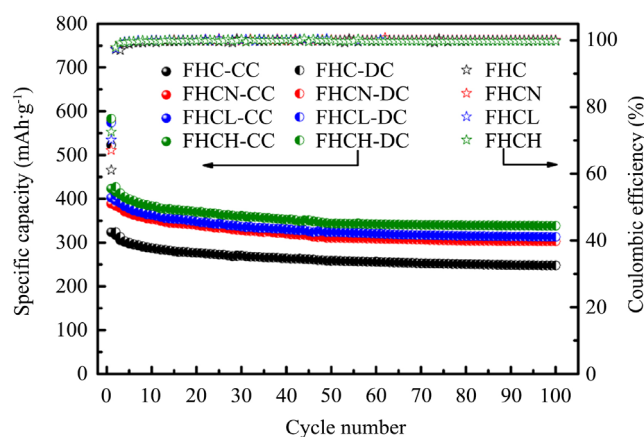


Figure 8. Cycle performance at a current rate of 0.3 C of the hard carbons obtained by different methods

图 8. 0.3 C 下不同方法所得硬炭的循环性能曲线

4. 结论

以酚醛树脂热解硬炭为研究对象, 通过液相浸渍不同锂化物和干燥碳化制备出具有不同改性效果的预锂化硬炭, 研究了预锂化机理以及不同锂化物对硬炭本体微观结构和电化学性能的影响。结构分析表明, 由于锂化物的“填孔”作用, 预锂化处理可以显著降低硬炭本体微孔含量和比表面积, 但对其微晶结构无明显影响。电性能分析结果表明, 预锂化可以减少电化学过程中样品表面 SEI 膜的形成, 显著提高硬炭本体的可逆脱锂容量和首次库伦效率, 改善材料的循环稳定性。不同锂化物改性效果的差异取决于锂化物自身离子半径大小和高温反应活性, 其中以 LiOH 预锂化效果最为优异。

基金项目

中国科技部专项基金(2016YFB0100400)。

参考文献

- [1] Flandrois, S. and Simon, B. (1999) Carbon Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries. *Carbon*, **37**, 165-180. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00290-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00290-5)
- [2] Endo, M., Kim, C., Nishimura, K., Fujino, T. and Miyashita, K. (2000) Recent Development of Carbon Materials for Li Ion Batteries. *Carbon*, **38**, 183-197. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00141-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00141-4)
- [3] Wu, Y.P., Rahm, E. and Holze, R. (2003) Carbon Anode Materials for Lithiumion Batteries. *Journal of Power Sources*, **114**, 228-236. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00596-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00596-7)
- [4] Ni, J., Huang, Y. and Gao, L. (2013) A High-Performance Hard Carbon for Li-Ion Batteries and Supercapacitors Application. *Journal of Power Sources*, **223**, 306-311. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.047>
- [5] Zhang, Q., Dai, Q., Yan, C., Su, C. and Li, A. (2017) Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanoparticle Derived from Nitrogen Containing Conjugated Microporous Polymer as High Performance Lithium Battery Anode. *Journal of Alloys and Compounds*, **714**, 204-212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.207>
- [6] Long, W., Fang, B., Lgnaszak, A., Wu, Z., Wang, Y.-J. and Wilkinson, D. (2017) Biomass-Derived Nanostructured-carbons and Their Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Chemical Society Reviews*, **46**, 7176-7190. <https://doi.org/10.1039/C6CS00639F>
- [7] Zhang, X., Zhu, G., Wang, M., Li, J., Lu, T. and Pan, L. (2017) Covalent-Organic-Frameworks Derived N-Doped Porous Carbon Materials as Anode for Superior Long-Life Cycling Lithium and Sodium Ion Batteries. *Carbon*, **116**, 686-694. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.02.057>
- [8] Yu, Z.L., Xin, S., You, Y., Le, Y., Lin, Y., Xu, D.-W., et al. (2016) Ion-Catalyzed Synthesis of Microporous Hard Carbon Embedded with Expanded Nanographite for Enhanced Lithium/Sodium Storage. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 14915-14922. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06673>
- [9] Lenghaus, K., Qiao, G.G.H., Solomon, D.H., Gomez, C., Rodriguez-Reinoso, F. and Sepulveda-Escribano, A. (2002) Controlling Carbon Microporosity: The Structure of Carbons Obtained from Different Phenolic Resin Precursors. *Carbon*, **40**, 743-749. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00194-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00194-4)
- [10] Jalil, S. N. A., Wang, D. K., Yacou, C., Motuzas, J., Smart, S. and Diniz da Costa, J.C. (2017) Vacuum-Assisted Tailoring of Pore Structures of Phenolic Resin Derived Carbon Membranes. *Journal of Membrane Science*, **525**, 240-248. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.002>
- [11] Jafari, S.M., Khosravi, M. and Mollazadeh, M. (2016) Nanoporous Hard Carbon Microspheres as Anode Active Material of Lithium Ion Battery. *Electrochimica Acta*, **203**, 9-20. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.028>
- [12] Xing, W. and Dahn, J.R. (1997) Study of Irreversible Capacities for Li Insertion in Hard and Graphitic Carbons. *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 1195-1201. <https://doi.org/10.1149/1.1837572>
- [13] Soto, F.A., Yan, P., Engelhard, M.H., Marzouk, A., Wang, C., Xu, G., et al. (2017) Tuning the Solid Electrolyte Interphase for Selective Li- and Na-Ion Storage in Hard Carbon. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1606860. <https://doi.org/10.1002/adma.201606860>
- [14] Mukai, S.R., Hasegawa, T., Takagi, M. and Tamon, H. (2004) Reduction of Irreversible Capacities of Amorphous Carbon Materials for Lithium Ion Battery Anodes by Li₂CO₃ Addition. *Carbon*, **42**, 837-842. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.062>
- [15] Han, Y.J., Chung, D., Nakabayashi, K., Chung, J.-D., Miyawaki, J. and Yoon, S.-H. (2016) Effect of Heat

- Pre-Treatment Conditions on the Electrochemical Properties of Mangrove Wood-Derived Hard Carbon as an Effective Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **213**, 432-438. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.138>
- [16] Zhu, G., Du, Y., Wang, Y., Yu, A. and Xia, Y. (2013) Electrochemical Profile of Lithium Titanate/Hard Carbon Composite as Anode Material for Li-Ion Batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **688**, 86-92. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.07.035>
- [17] Shellikeri, A., Watson, V., Adams, D., Kalu, E.E., Read, J.A., Jow, T.R., *et al.* (2017) Investigation of Pre-Lithiation in Graphite and Hard-Carbon Anodes Using Different Lithium Source Structures. *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, A3914-A3924. <https://doi.org/10.1149/2.1511714jes>
- [18] Li, Z.Q., Lu, C.J., Xia, Z.P., Zhou, Y. and Luo, Z. (2007) X-Ray Diffraction Patterns of Graphite and Turbostratic Carbon. *Carbon*, **45**, 1686-1695. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.038>
- [19] Zhang, J., Shi, Z., Wang, J. and Shi, J. (2015) Composite of Mesocarbon Microbeads/Hard Carbon as Anode Material for Lithium Ion Capacitor with High Electrochemical Performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **747**, 20-28. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.035>
- [20] Cancado, L.G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y.A., Mizusaki, H., *et al.* (2008) Measuring the Degree of Stacking Order in Graphite by Raman Spectroscopy. *Carbon*, **46**, 272-275. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.015>
- [21] Hu, J., Li, H. and Huang, X. (2007) Electrochemical Behavior and Microstructure Variation of Hard Carbon Nano-Spherules as Anode Material for Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics*, **178**, 265-271. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.12.014>
- [22] Li, Z., Xu, Z., Tan, X., Wang, H., Holt, C.M.B., Stephenson, T., *et al.* (2013) Mesoporous Nitrogen-Rich Carbons Derived from Protein for Ultra-High Capacity Battery Anodes and Supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, **6**, 871-878. <https://doi.org/10.1039/C2EE23599D>
- [23] Kim, J.H., Kim, J.S., Lim, Y.G., Lee, J.-G. and Kim, Y.-J. (2011) Effect of Carbon Types on the Electrochemical Properties of Negative Electrodes for Li-Ion Capacitors. *Journal of Power Sources*, **196**, 10490-10495. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.081>
- [24] Wang, H., Wang, Y., Li, Y., Wan, Y. and Duan, Q. (2015) Exceptional Electrochemical Performance of Nitrogen-Doped Porous Carbon for Lithium Storage. *Carbon*, **82**, 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.041>
- [25] Park, C.W., Yoon, S.H., Lee, S.I. and Oh, S. (2000) Li⁺ Storage Sites in Non-Graphitizable Carbons Prepared from Methylanthalene-Derived Isotropic Pitches. *Carbon*, **38**, 995-1001. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00205-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00205-5)
- [26] Verma, P., Maire, P. and Novák, P. (2010) A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **55**, 6332-6341. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>
- [27] Mochida, I., Ku, C.H. and Korai, Y. (2001) Anodic Performance and Insertion Mechanism of Hard Carbons Prepared from Synthetic Isotropic Pitches. *Carbon*, **39**, 399-410. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00137-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00137-8)
- [28] Kaskhedikar, N.A. and Maier, J. (2009) Lithium Storage in Carbon Nanostructures. *Advanced Materials*, **21**, 2664-2680. <https://doi.org/10.1002/adma.200901079>
- [29] Guo, H., Li, X., Zhang, X., Wang, H., Wang, Z. and Peng, W. (2007) Diffusion Coefficient of Lithium in Artificial Graphite, Mesocarbon Microbeads, and Disordered Carbon. *New Carbon Materials*, **22**, 7-10. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(07\)60006-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(07)60006-7)
- [30] Ou, J., Zhang, Y., Chen, L., Zhao, Q., Meng, Y., Guo, Y., *et al.* (2015) Nitrogen-Rich Porous Carbon Derived from Biomass as a High Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 6534-6541. <https://doi.org/10.1039/C4TA06614F>