

2021-04-28

Recommended Citation

Zhen-Lang Liang, Yao Yang, Hao Li, Li-Ying Liu, Zhi-Cong Shi. Lithium Storage Performance of Hard Carbons Anode Materials Prepared by Different Precursors[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27(2): 177-184.

Prepared by Different Precursors

DOI: Hard carbon is one of the most promising anode material for lithium ion batteries (LIBs) owing to its high stability, widespread availability, low-cost, and excellent performance. The electrochemical properties of hard carbon materials depend strongly on the type of precursors. It is, therefore, very important to choose an excellent hard carbon precursor. Polyacrylonitrile, petroleum pitch and peanut shells were used as raw materials to prepare different hard carbon anode materials for LIBs. These hard carbon anode materials were successfully synthesized in two steps. The selected precursor was firstly carbonized at 600°C for 1 h in argon atmosphere using heating rate of 1°C·min⁻¹, and then was further carbonized at 1200°C for 1h in argon atmosphere using heating rate of 5°C·min⁻¹. Under such a low heating rate, a relatively small specific surface area could be obtained as much as possible for the hard carbon anode material. The surface morphology and phase structure of as synthesized hard carbon materials were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, nitrogen adsorption analyzer and Raman spectrometer. The ion carrier storage mechanism was further investigated using cyclic voltammetry by examining whether the ion insertion/extraction mechanism is surface-controlled pseudocapacitance or diffusion-limited intercalation. It was further verified that the lithium storage mechanism of hard carbon anode materials is in line with the “adsorption-intercalation” mechanism. The results indicated that polyacrylonitrile-derived hard carbon anode material had low impedance by EIS test. This may be the reason why the low voltage platform of polyacrylonitrile-derived hard carbon materials had a higher specific capacity. The electrochemical performance of different hard carbon materials were investigated through galvanostatic charge and discharge tests. The peanut shell-derived hard carbon material showed the highest initial specific capacity (579.1 mAh·g⁻¹), but the lowest initial coulombic efficiency (49.35%). The petroleum pitch-derived one delivered the highest initial coulombic efficiency (85.97%), but the lowest initial specific capacity (301.7 mAh·g⁻¹). Comparing the cycle performance of these three hard carbon materials, polyacrylonitrile-derived hard carbon materials exhibited the excellent cycling performance (87.17% of capacity over 500 cycles). This study would provide useful assistance to understand the precursor-derived electrochemical properties of hard carbon anode material in practical applications.

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss2/9>

【Article】

DOI: 10.13208/j.electrochem.201242

Http://electrochem.xmu.edu.cn

基于不同前驱体制备的 硬碳负极材料的储锂性能

梁振浪, 杨耀, 李豪, 刘丽英, 施志聪*

(广东工业大学材料与能源学院, 新能源材料与器件系, 广东 广州 510000)

摘要: 以聚丙烯腈、石油沥青和花生壳为前驱体, 在 1200 °C 下碳化制备三种不同的硬碳材料。通过扫描电子显微、X 射线衍射、氮气吸附/脱附测试和拉曼光谱等方法探究不同前驱体所制备的硬碳材料的表面形貌和物相结构。通过恒流充放电测试考察了这三种硬碳负极材料的电化学性能。结果表明, 花生壳基硬碳的初始放电比容量最高, 但首圈库仑效率最低, 石油沥青基硬碳的首圈库仑效率最高但是比容量最低, 聚丙烯腈基硬碳具有较高的循环比容量和稳定性。

关键词: 锂离子电池; 负极; 硬碳; 电化学性能

1 引言

锂离子二次电池自商业化以来, 由于其拥有高能量密度、无记忆效应、环境友好等特点, 被广泛地应用于各个领域。近几年来, 由于新能源汽车的大力发展, 高能量大功率锂离子动力电池成为研究热点^[1-2]。锂离子电池负极材料的选择尤为重要, 石墨具有平均电压低、循环性能好、库仑效率高的优点, 一直以来都是锂离子电池的主要负极材料, 但其较低的理论比容量(仅有 372 mAh·g⁻¹)和较差的倍率性能难以满足日益增长的高能量大功率锂离子电池的需求^[3,4]。

硬碳是高分子聚合物(如酚醛树脂^[5]、环氧树脂^[6]、聚对苯撑^[7]等)、石油化工产品(如沥青类^[8-10])或生物质材料(如植物残渣和外壳等^[11])碳化而成, 这些碳质材料即使加热到 2600 °C 也难以石墨化, 由于高度无序的结构, 在 1000 °C 左右碳化而成的某些硬碳材料的储锂性能超过了石墨, 被认为是

很有前途的负极材料^[12]。硬碳具有大量微孔结构, 拥有比石墨层间距更大的层状结构, 使得锂离子可以快速的脱嵌, 倍率性能优良。因此, 硬碳更适合作为汽车动力电池的负极材料^[13]。Chen^[14]等使用石墨和硬碳的混合物制备锂离子电池负极材料, 在 6 C(1 C = 372 mAh·g⁻¹)下容量拥有原始容量的 82%, 倍率性能远好于石墨负极材料。Wu^[15]等人使用未燃烧完全的木炭经过处理后作为锂离子电池负极, 在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下拥有 256.1 mAh·g⁻¹ 的可逆比容量, 同时也表现出了良好的倍率性能。Lin^[16]等人对木质素进行预氧化后进行碳化作为硬碳负极材料, 在 2000 mA·g⁻¹ 的高电流密度下展现了 235.6 mAh·g⁻¹ 的可逆比容量。

硬碳前驱体的可用性和低成本是硬碳能够大规模应用的前提, 所以本研究分别以成本较低的高分子聚合物聚丙烯腈、石油产品石油沥青、生物质花生壳为原料, 制备不同的硬碳材料, 并进行储锂电化学性能研究。

引用格式: Liang Z L, Yang Y, Li H, Liu L Y, Shi Z C. Lithium storage performance of hard carbons anode materials prepared by different precursors. *J. Electrochem.*, 2021, 27(2): 177-184.

收稿日期: 2021-01-02, 修订日期: 2021-01-22. * 通讯作者, Tel: (86)18933958027, E-mail: zhicong@gdut.edu.cn

国家自然科学基金面上项目(No. 21673051)、广东省科技厅国际合作项目资助(No. 2019A050510043)和广东省科技厅产学研重大专项(No. 2017B010119003)资助

2 实 验

2.1 不同硬碳材料的制备

取 5 g 聚丙烯腈粉末放入刚玉舟中,置于管式炉内,在氩气中以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 1 h;再以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温到 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 1 h。自然降温到室温,得到聚丙烯腈基硬碳材料,记为 HC-1。

取 5 g 的石油沥青粉末(软化点 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$)放入刚玉舟中,将其放置到管式炉内,在空气中以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升到 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 h 后降至常温;再在氩气中以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 1 h;然后以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温到 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 1 h。自然降温到室温,得到石油沥青基硬碳材料,记为 HC-2。

将花生壳完全浸泡在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸中 12 h,将其取出用去离子水多次洗涤至 $\text{pH} = 7$ 左右,然后将花生壳放入真空干燥箱中真空干燥 12 h。将 5 g 干燥好的花生壳粉碎放入刚玉舟中,置于管式炉内,在氩气中,以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 1 h;然后再以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温到 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 1 h,自然降温到室温,得到花生壳基硬碳材料,记为 HC-3。

2.2 材料表征

采用日本理学电机株式会社 D/max-Ultima IV 型 X 射线衍射仪($\text{Cu-K}\alpha, \lambda = 0.15406\text{ nm}$)来进行

样品的物相结构表征。采用日本日立公司的 Hitachi SU8010 型扫描电镜对材料表面进行形貌表征。利用法国 HORIBA JY 公司的 HR800 型号拉曼光谱仪对材料进行结构表征。采用中国贝士德的 3H-2000PS 全自动比表面及孔径分析仪进行 N_2 吸附-脱附测试,表征材料的比表面积和孔径。

2.3 电极制备及电化学测试

以制备的硬碳材料为活性物质,Super P 为导电剂,CMC-SBR 为黏结剂,三者质量比为 9:0.5:0.5,混合制作成电极浆料。使用刮刀将制备好的浆料涂覆在铜箔上,然后在真空干燥箱中 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h。将干燥好极片裁剪为直径为 12 的圆极片作为工作电极,极片活性物质载量为 $2.5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。金属锂片作为对电极,Celgard 2400 聚丙烯多孔膜作为隔膜, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 EC/DEC(体积比为 1:1)混合溶液为电解液,电解液用量为 $100\text{ }\mu\text{L}$,然后在充满氩气的手套箱中组装 CR2032 扣式电池。

使用电池测试系统(LAND CT2001A 型,武汉蓝电)对扣式电池在不同电流密度下进行恒流充放电测试,测试电压范围为 $0.005\text{ V} \sim 2.5\text{ V}$ 。使用电化学工作站(ZIVE SP1 型,韩国 ZIVE)进行交流阻抗测试和循环伏安测试。

3 结果与讨论

3.1 形貌表征分析

图 1 显示了不同前驱体硬碳材料的扫描电镜

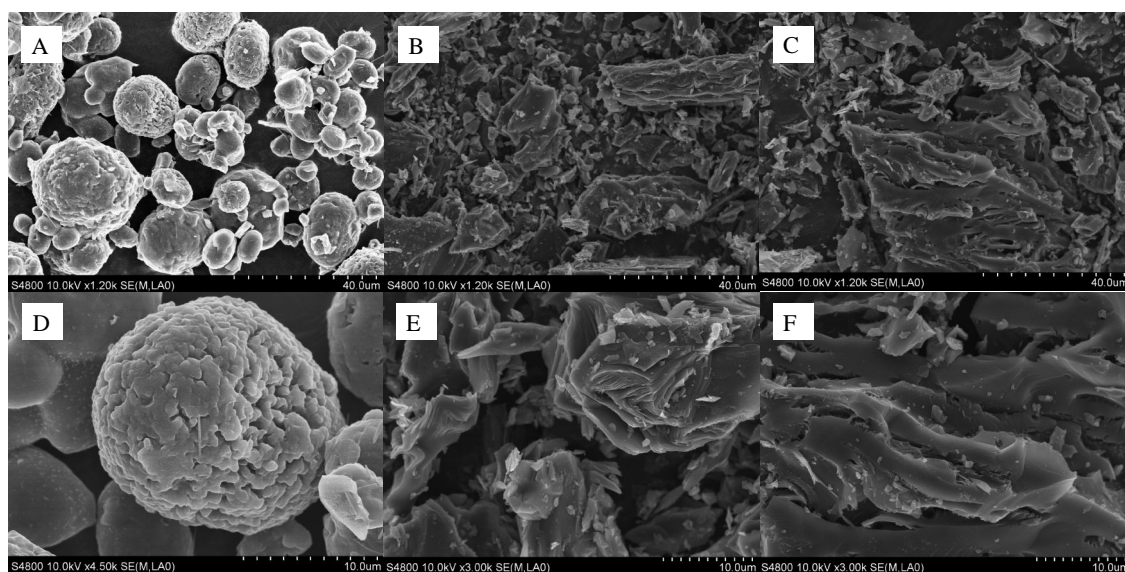


图 1 硬碳材料的扫描电镜图: (A),(D). HC-1; (B),(E). HC-2; (C),(F). HC-3

Figure 1 SEM images of different hard carbon materials: (A),(D). HC-1; (B),(E). HC-2; (C),(F). HC-3

图像。由图 1 中(A)和(D)可见,聚丙烯基硬碳为椭球状颗粒,椭球表面有很多较大的孔道结构,粒径分布较广,约在 5 ~ 50 μm 范围。图 1(B)和(E)为石油沥青基硬碳的形貌,可以看出其颗粒大小不均匀,表面比较光滑,孔道较少,部分小硬碳颗粒附着在大颗粒表面。从图 1(C)和(F)可见花生壳基硬碳呈现块状结构,大小也不均匀,而且有许多孔道的存在。

3.2 结构表征分析

图 2(A)为 HC-1、HC-2 和 HC-3 的 XRD 谱图。从图 2(A)可看出,三种不同硬碳材料都出现两个宽化的衍射峰,对应碳的(002)与(100)峰,属于典型的无定形炭材料。其所对应的(002)峰的衍射角 2θ 分别为 24.99°、25.44°和 22.76°。根据公式(1)可以计算出碳层间距 d_{002} 。

$$2d_{002}\sin\theta = \lambda \tag{1}$$

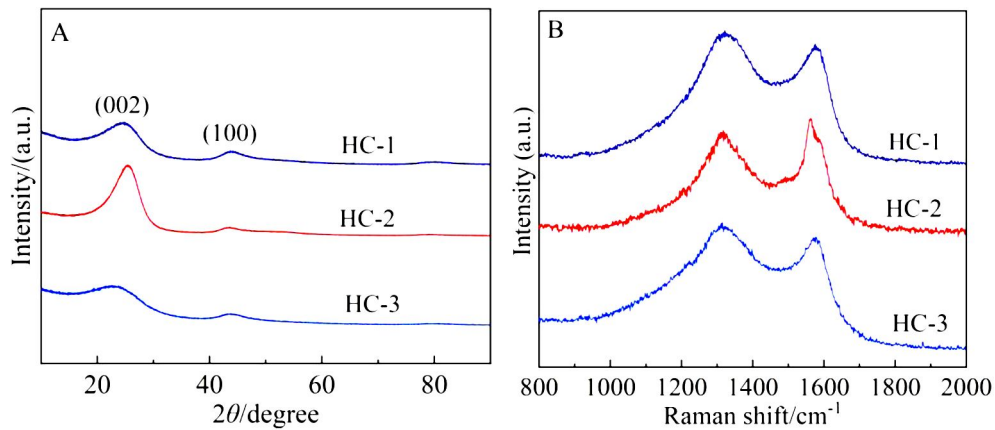


图 2 (A) 不同硬碳材料的 X 射线衍射图; (B) 不同硬碳材料的拉曼光谱图(网络版彩图)

Figure 2 (A) XRD patterns and (B) Raman spectra of different hard carbon materials (color on line)

表 1 硬碳材料的结构特征

Table 1 Structural characteristic of hard carbon materials

Sample	d_{002}/nm	L_c/nm	L_d/nm	N	A_D/A_G
HC-1	0.361	1.374	4.721	4.80	3.286
HC-2	0.350	1.700	5.338	5.86	2.125
HC-3	0.390	1.148	3.772	3.94	5.154

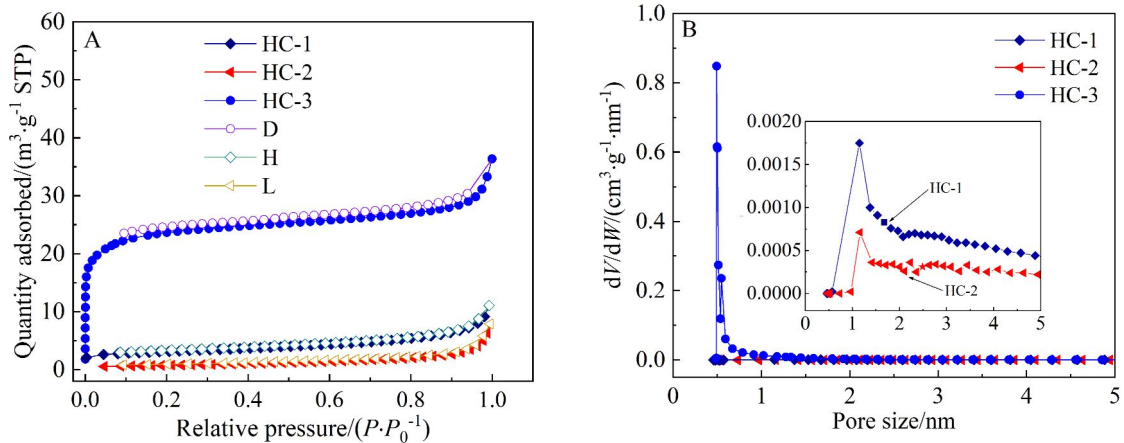


图 3 (A) 氮气吸附-脱附等温曲线; (B) 孔径分布曲线(网络版彩图)

Figure 3 (A) N_2 adsorption-desorption isotherms; (B) The corresponding pore size distribution curves (color on line)

表 2 不同硬碳材料的比表面积和孔径结构

Table 2 Specific surface area and pore size structure of different hard carbon materials

Sample	BET surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	The average pore diameter/nm
HC-1	10.30	0.0171	6.6
HC-2	2.75	0.0122	17.7
HC-3	74.29	0.0562	2.0

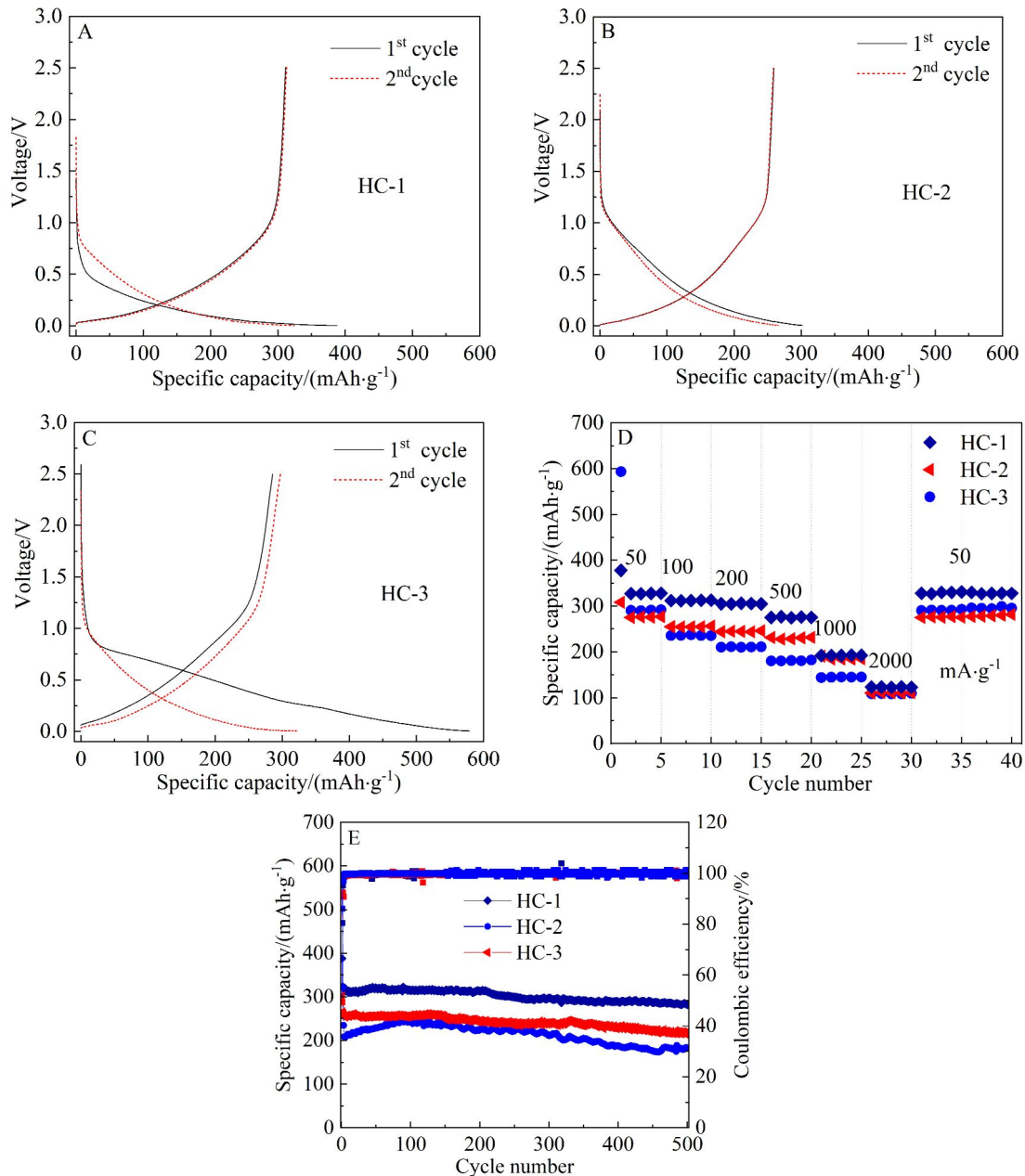


图 4 (A)-(C) 不同硬碳材料在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线; (D) 不同硬碳材料在 $50 \sim 2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的倍率性能; (E) 不同硬碳材料在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能。(网络版彩图)

Figure 4 (A)-(C). Charge-discharge curves of different hard carbon materials at $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ current density; (D) Rate capability of different hard carbon materials at various current densities from 50 to $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (E) Cycling performance curves of different hard carbon materials at $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ current density. (color on line)

$$L = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (2)$$

再根据公式(2)可以计算出碳层的厚度尺寸 L_c 和长度尺寸 L_a , 从而可以计算出碳层堆积的层数 N , 计算结果列于表1中。通过表1可知, 三者的层间距分别为 0.357 nm、0.350 nm、0.390 nm, 均大于石墨的层间距 0.340 nm, 更大的层间距有利于 Li^+ 的脱嵌。分析 L_c 、 L_a 和 N 发现, HC-2 的石墨微晶最大, HC-3 的最小, 说明 HC-1 和 HC-3 相较于 HC-2 更难以石墨化。

为了进一步了解这三种热解硬碳的石墨化程度, 我们对这三种硬碳材料进行了拉曼光谱分析。图2(B)中可以看出, 三种硬碳材料均在 1350 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1} 附近出现了两个拉曼吸收峰, 分别对应的石墨结构缺陷、非晶碳 sp^3 碳原子振动的 D 带和 sp^2 杂化的石墨化碳原子振动的 G 带。D 带与 G 带之间的面比 (A_D/A_G) 可以作为石墨化程度的指标。 A_D/A_G 值越小说明石墨化程度越高。通过计算可知, 三种硬碳的 A_D/A_G 的值大小为: HC-3 > HC-1 > HC-2。通过拉曼光谱的结果分析发现与 XRD 数据结果一致。

图3(A)的 N_2 吸附-脱附等温线可以直接反映硬碳材料的孔隙结构变化, 计算出材料的比表面积和详细的孔隙结构。HC-1 和 HC-2 接近典型的 III 型曲线, 这种等温曲线大多数存在闭孔和大孔, 微孔数目较少。HC-3 则是 I 型的等温曲线, 其在低压区存在气体吸附量快速增长的情况, 表明这种等温曲线存在很多的微孔结构。图3(B)的孔径分布曲线也直观地反映了这一结果。表2可以看出这三种硬碳材料的比表面积和孔径参数。HC-1、HC-2 和 HC-3 的比表面积分别为 $10.30\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2.75\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $74.29\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径分别为 6.6 nm、17.7 nm、2.0 nm。其中, HC-3 有大量的 0.5 nm 左右孔径的微孔。

3.3 电化学性能分析

利用恒流充放电技术测试了 HC-1、HC-2、HC-3 的电化学性能。图4(A)、(B)、(C)分别对应这三种硬碳材料前两圈的充放电曲线 ($50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)。三种硬碳的首圈放电比容量分别为 $387.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $301.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $579.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首圈库仑效率分别为 80.36%、85.97% 和 49.35%。具有 0.5 nm 微孔的花生壳硬碳材料在 0.4 V 以上的放电区间具有 $230\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的储锂容量, 这部分容量在第二次放电过程中消失, 是其首圈不可逆容量的最大来

源。结合表2可知, 比表面积越大的硬碳材料, 其首圈放电比容量越高, 但首圈库仑效率越低。可能是因为比表面积越大, 形成 SEI 膜所消耗的锂越多, 这部分锂是不可逆的, 导致不可逆容量的增加。因此, 制备高首效的硬碳材料, 比表面积应尽可能小^[17]。

图4(D)为不同硬碳材料倍率性能测试结果。三种硬碳材料都表现了不错的倍率性能, 经过 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环后再用 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度充放电, 都可以恢复到初始的可逆容量。图4(E)是这三种硬碳材料的循环性能, 先用 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 活化 5 圈后再用 $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 500 圈, 其容量保持率分别为 87.17%、82.03% 和 83.40%。HC-1 和 HC-3 在循环 6 圈后库仑效率达到了 99% 以上, HC-2 只需要循环 3 圈后达到 99% 以上, 这三种硬碳材料循环 500 圈后库仑效率还保持在 99% 以上, 说明这三种不同前驱体硬碳材料都有较好的循环性能。

从硬碳的储锂机理来看, 高电压斜坡段主要是硬碳的微孔、缺陷以及边缘位置的吸附作用, 而低电压平台段主要是石墨层的嵌入机理^[18-20]。随着石墨化程度的增高, 平台段的容量应该逐渐增大。从图2和图3来看, HC-2 的石墨化程度更高, 但是其平台段的容量几乎为零。Jaehoon Kim 等^[21]通过理论计算发现, 只有少量的锂离子是可以嵌入石墨层表面的一些位置, 大多数锂离子不能克服能垒嵌入到石墨层内部。他们通过实验证明, 降低放电电流密度可以实现平台段容量的增加, 所以降低极化有利于发挥平台段容量。图5是循环 10

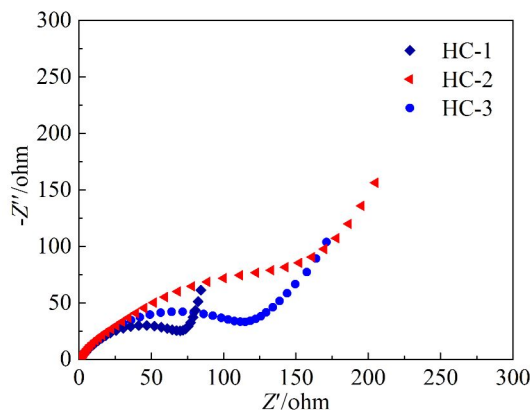


图5 不同硬碳材料的阻抗图(网络版彩图)

Figure 5 Impedance spectra of different hard carbon materials (color on line)

圈后的阻抗测试,可见 HC-1 的阻抗最小,而 HC-2 的阻抗最大。HC-1 中前驱体为聚丙烯腈,聚丙烯腈碳化后仍然有氮原子,在碳化的过程中会形成石墨烯氮和共轭氮,这两者可以增强 HC-1 的电子导电性,降低极化,所以 HC-1 低压平台段的容量

会比其它两种硬碳材料的高。

利用不同扫速下的 CV 进一步研究硬碳材料的储锂机制。图 6 (A)-(C)为三种硬碳材料的变扫速 CV 曲线。前人的研究证实了扫描速率(v)和峰电流(i)的关系(3)-(4):

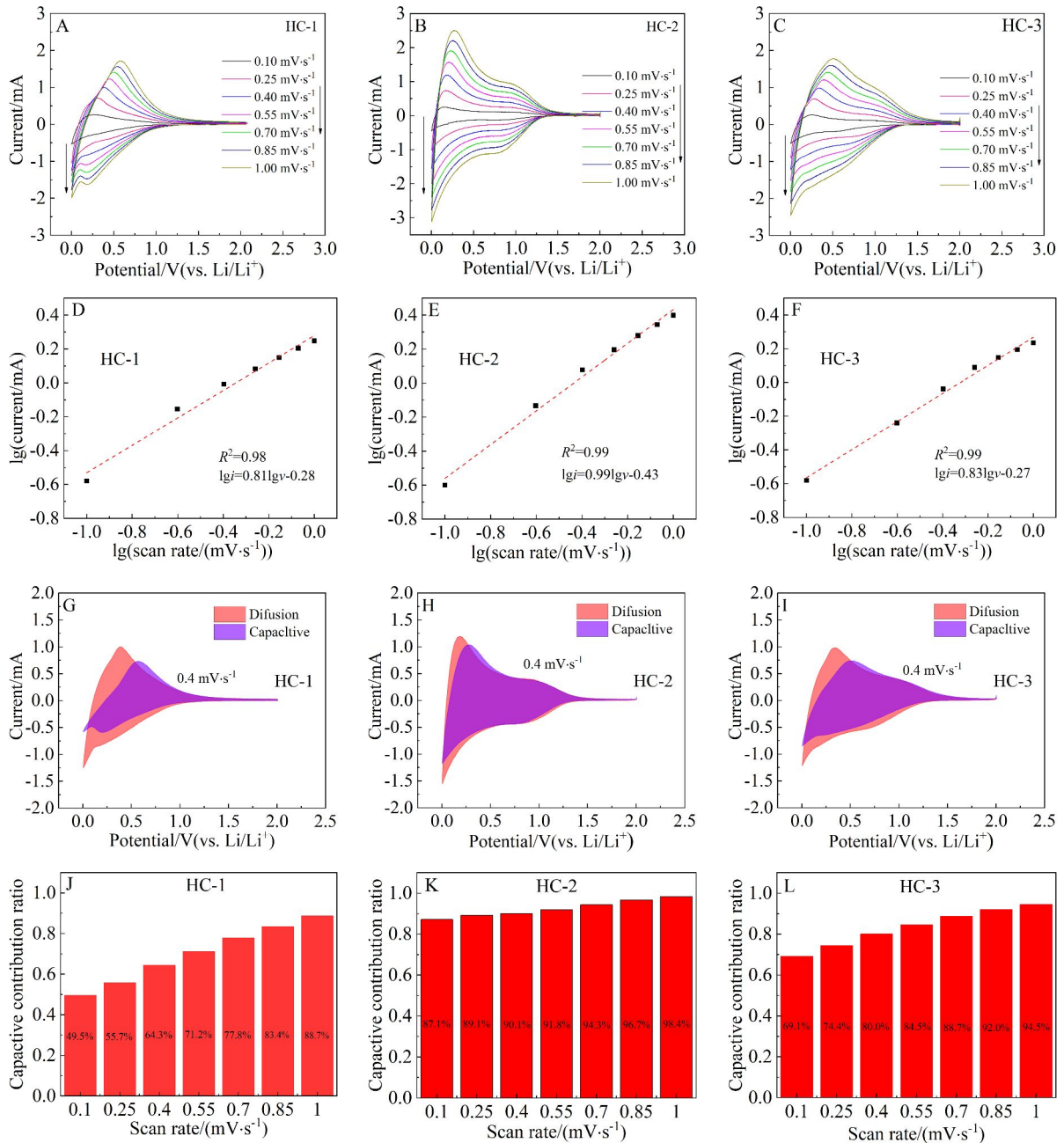


图 6 (A)-(C). 三种硬碳材料不同扫速的 CV 图;(D)-(F). 电流和扫速的对数线性关系;(G)-(I). 在 0.4 mV·s⁻¹ 扫描速率下的电容贡献;(J)-(L). 在不同扫速下的电容贡献率。(网络版彩图)

Figure 6 (A)-(C). CV profiles of different hard carbon materials at different scan rates between 0.1 to 1.0 mV·s⁻¹; (D)-(F). Liner relationship between current and scan rate in logarithmic format for different hard carbon materials; (G)-(I). Capacitive contribution of different hard carbon materials at the scan rate of 0.4 mV·s⁻¹; (J)-(L). Contribution ratio of adsorption capacity at different scan rates for different hard carbon materials. (color on line)

$$i = av^b \quad (3)$$

$$\lg i = \lg a + b \lg v \quad (4)$$

a 和 b 是常数, 通过线性拟合 $\lg v - \lg i$ 图得到, b 值为 0.5 和 1.0 分别代表扩散控制过程和表面控制过程, 介于 0.5 和 0.1 之间则表示两者共同控制。通过将电流峰值与扫描速率取对数做线性拟合后得图 6(D)-(F), 确定三种不同的硬碳材料的 b 值分别为 0.81、0.99、0.83。这说明 HC-2 基本为电容行为提供的容量, 而对应接近 0 V 的嵌入石墨层的平台提供的容量几乎为零, HC-1 的 b 值是三种材料中最小的, 而接近 0 V 的平台容量占总容量的比例是三者中最高的。为了进一步验证这个结果, 通过公式(5)计算电容行为对容量的贡献率。

$$i = k_1 v + k_2 v^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$k_1 v$ 为电容贡献, $k_2 v^{\frac{1}{2}}$ 为扩散贡献。图 6(G)-(I)为三种材料在 $0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下电容占比面积图, 分别为 64.3%、90.1%、80.0%。由此可见, HC-1 由电容行为所贡献的容量是最小的, 而 HC-2 的容量则基本上是来自电容行为, 与充放电曲线特征一致。图 6(J)-(L)为三种硬碳材料在不同扫速下的电容贡献率。

4 结 论

本文利用聚丙烯腈、石油沥青和花生壳材料为前驱体, 在 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下碳化制备得到不同的硬碳材料。所制备的硬碳材料都拥有比石墨更大的层间距, 有利于锂离子的脱嵌。在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, HC-1、HC-2、HC-3 首次比容量分别为 $387.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $301.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $579.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首圈库仑效率分别为 80.36%、85.97% 和 49.35%。HC-1 的低电压平台容量高于 HC-2 和 HC-3, 得益于 HC-1 的极化更小。在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 500 圈, 三种硬碳材料都表现出了良好的循环稳定性。这三种硬碳材料的倍率性能优良, 大电流密度循环后能恢复到 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的可逆比容量。从综合性能来看, HC-1 的电化学性能较好。

参考文献(References):

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batterie[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] Li Q X(李巧霞), Mao H M(毛宏敏), Liu M S(刘明爽), Xu Q J(徐群杰). Status quo and prospect in hard carbon anode material for lithium ion battery[J]. J. Shanghai Univ. Electric. Power(上海电力学院学报), 2014, 30(1): 75-78.
- [3] Guan Y B(官亦标), Shen J R(沈进冉), Li K L(李康乐), Xu B(徐斌). Research progress on capacitive lithium-ion battery[J]. Energy Storage Sci. & Technol.(储能科学与技术), 2019, 8(5): 799-806.
- [4] Wu M H(武明昊), Chen J(陈剑), Wang C(王崇), Yi B L(衣宝廉). Research progress in anode materials for Li-ion battery[J]. Battery(电池), 2011, 4(4): 222-225.
- [5] Yang G(杨果), Ma Z(马壮), Yang S B(杨绍斌), Shen D(沈丁). Synthesis of phenolic resin hard carbon with low specific surface area and its electrochemical properties[J]. Mater. Rev.(材料导报), 2019, 33(22): 3820-3824.
- [6] Qian Y, Jiang S, Li Y, Yi Z, Zhou J, Li T Q, Han Y, Wang Y S, Tian J, Lin N, Qian Y T. *In situ* revealing the electroactivity of P-O and P-C bonds in hard carbon for high-capacity and long-life Li/K-ion batteries[J]. Adv. Energy Mater., 2019, 9(34): 1901676.
- [7] Gong J, Wu H, Yang Q. Structural and electrochemical properties of disordered carbon prepared by the pyrolysis of poly(p-phenylene) below $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ for the anode of a lithium-ion battery[J]. Carbon, 1999, 37(9): 1409-1416.
- [8] Han Y J, Hwang J U, Kim K S, Kim J H, Lee J D, Im J S. Optimization of the preparation conditions for pitch based anode to enhance the electrochemical properties of LIBs [J]. J. Ind. Eng. Chem., 2019, 73(73): 241-247.
- [9] Guo Z H, Wang C Y, Chen M M, Li M W. Hard carbon derived from coal tar pitch for use as the anode material in lithium ion batteries[J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2013, 8(8): 2702-2709.
- [10] Concheso A, Santamaría R, Granda M, Menendez R, Jimenez-Mateos J M, Alcantara R, Lavela P, Tirado J L. Influence of oxidative stabilization on the electrochemical behaviour of coal tar pitch derived carbons in lithium batteries[J]. Electrochim. Acta, 2005, 50(5): 1225-1232.
- [11] Fromm O, Heckmann A, Rodehorst U C, Frerichs J, Becker D, Winter M, Placke T. Carbons from biomass precursors as anode materials for lithium ion batteries: new insights into carbonization and graphitization behavior and into their correlation to electrochemical performance[J]. Carbon, 2018, 128(128): 147-163.
- [12] Nishi Y. Carbonaceous materials for lithium ion secondary battery anodes[J]. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2000, 340(1): 419-424.
- [13] Yan J(颜剑), Su Y S(苏玉长), Su J T(苏继桃), Lu P T(卢普涛). Research progress on anode materials for lithium-ion batteries[J]. Chinese Battery Ind.(电池工业), 2006, 11(4): 277-281.
- [14] Chen K H, Vishwas G, Min J N, Wied M, Muller S, Wood V, Sakamoto J, Thornton K, Dasgupta N P. Enabling 6C

- fast charging of Li-ion batteries with graphite/hard carbon hybrid anodes[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 9(13): 2003336.
- [15] Yu H Y, Liang H J, Gu Z Y, Meng Y F, Yang M, Yu M X, Zhao C D, Wu X L. Waste-to-wealth: low-cost hard carbon anode derived from unburned charcoal with high capacity and long cycle life for sodium-ion/lithium-ion batteries[J]. *Electrochim. Acta*, 2020, 361(361): 137041.
- [16] Lin X Y, Liu Y Z, Tan H, Zhang B. Advanced lignin-derived hard carbon for Na-ion batteries and a comparison with Li and K ion storage[J]. *Carbon*, 2020, 157(157): 316-323.
- [17] Cao Y L, Xiao L F, Sushko M L, Wang W, Schwenzer B, Xiao J, Nie Z M, Saraf L V, Yang Z G, Liu J. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery[J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(7): 3783-3787.
- [18] Saurel D, Orayech B, Xiao B W, Carriazo D, Li X L, Rojo T. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(17): 1703268.
- [19] Xiao L F, Lu H Y, Fang Y J, Sushko M L, Cao Y L, Ai X P, Yang H X, Liu J. Low-defect and low-porosity hard carbon with high coulombic efficiency and high capacity for practical sodium ion battery anode[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(20): 1703238.
- [20] Qiu S, Xiao L F, Sushko M L, Han K S, Shao Y Y, Yan M Y, Liang X M, Mai L Q, Feng J W, Cao Y L, Ai X P, Yang H X, Liu J. Manipulating adsorption-insertion mechanisms in nanostructured carbon materials for high-efficiency sodium ion storage[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(17): 1700403.
- [21] Alvin S, Setiadi H S, Hwang J, Chang W, Kwak S K, Kim J. Revealing the intercalation mechanisms of lithium, sodium, and potassium in hard carbon[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(20): 2000283.

Lithium Storage Performance of Hard Carbons Anode Materials Prepared by Different Precursors

Zhen-Lang Liang, Yao Yang, Hao Li, Li-Ying Liu, Zhi-Cong Shi*

(*Department of New Energy Materials and Devices, School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510000, Guangdong, China*)

Abstract: Hard carbon is one of the most promising anode material for lithium ion batteries (LIBs) owing to its high stability, widespread availability, low-cost, and excellent performance. The electrochemical properties of hard carbon materials depend strongly on the type of precursors. It is, therefore, very important to choose an excellent hard carbon precursor. Polyacrylonitrile, petroleum pitch and peanut shells were used as raw materials to prepare different hard carbon anode materials for LIBs. These hard carbon anode materials were successfully synthesized in two steps. The selected precursor was firstly carbonized at 600 °C for 1 h in argon atmosphere using heating rate of 1 °C · min⁻¹, and then was further carbonized at 1200 °C for 1h in argon atmosphere using heating rate of 5 °C · min⁻¹. Under such a low heating rate, a relatively small specific surface area could be obtained as much as possible for the hard carbon anode material. The surface morphology and phase structure of as synthesized hard carbon materials were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, nitrogen adsorption analyzer and Raman spectrometer. The ion carrier storage mechanism was further investigated using cyclic voltammetry by examining whether the ion insertion/extraction mechanism is surface-controlled pseudocapacitance or diffusion-limited intercalation. It was further verified that the lithium storage mechanism of hard carbon anode materials is in line with the “adsorption-intercalation” mechanism. The results indicated that polyacrylonitrile-derived hard carbon anode material had low impedance by EIS test. This may be the reason why the low voltage platform of polyacrylonitrile-derived hard carbon materials had a higher specific capacity. The electrochemical performance of different hard carbon materials were investigated through galvanostatic charge and discharge tests. The peanut shell-derived hard carbon material showed the highest initial specific capacity (579.1 mAh · g⁻¹), but the lowest initial coulombic efficiency (49.35%). The petroleum pitch-derived one delivered the highest initial coulombic efficiency (85.97%), but the lowest initial specific capacity (301.7 mAh · g⁻¹). Comparing the cycle performance of these three hard carbon materials, polyacrylonitrile-derived hard carbon materials exhibited the excellent cycling performance (87.17% of capacity over 500 cycles). This study would provide useful assistance to understand the precursor-derived electrochemical properties of hard carbon anode material in practical applications.

Key words: lithium ion battery; anode material; hard carbon; electrochemical performance