

文章编号: 1006-3080(2025)04-0460-08

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20241014002

## 硫掺杂沥青基硬碳的制备及其储锂性能研究

梁桥玲<sup>1</sup>, 张永正<sup>1</sup>, 马成<sup>2</sup>, 王际童<sup>1</sup>, 乔文明<sup>1</sup>, 凌立成<sup>1</sup>

(华东理工大学 1. 化工学院, 化学工程与低碳技术全国重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 基于共碳化过程中含硫聚合物与沥青的反应性交联以及热解含硫小分子对沥青原料的硫掺杂, 以高软化点沥青为原料, 二聚环戊二烯与硫单质共聚物作为含硫交联剂, 实现了含硫沥青基硬碳材料的制备及其可控硫掺杂, 并进行了其储锂性能以及机制研究。结果表明, 当沥青原料与含硫聚合物的质量比为 6:1 时, 所制备的硫掺杂沥青基硬碳具有较大的层间距以及合适的孔结构, 在 50 mA/g 电流密度下可实现 398 mA·h/g 的可逆比容量和 73.0% 的首次库仑效率, 且硫掺杂可提升锂离子的扩散速率, 实现在 4000 mA/g 电流密度下 176 mA·h/g 的优异倍率性能。

**关键词:** 硬碳; 沥青; 硫掺杂; 锂离子电池; 倍率性能

**中图分类号:** TQ127

**文献标志码:** A

随着我国“碳达峰、碳中和”战略的推进, 太阳能、风能、潮汐能等新能源的广泛使用已经成为必然趋势。可再生清洁能源生产具有间歇性与不稳定性等缺点, 其广泛使用需要配套储能系统以实现新能源生产与使用在时空上的“解耦”。目前, 虽然锂离子电池具有较高比容量以及良好循环性能, 在电化学储能领域占据了主导地位, 但仍无法满足新能源行业快速发展对高能量密度、倍率性能以及优异循环性能的电化学储能的迫切需求。其中, 石墨负极作为商业化锂离子电池负极材料, 具有电压平台低、循环寿命长以及多种正极相匹配的优点, 但目前石墨负极容量已接近其理论容量(372 mA·h/g), 因而开发高性能电池负极材料对高性能锂离子电池构筑具有重要的意义<sup>[1-2]</sup>。

硬碳负极, 即在高温碳化过程中难以石墨化并因石墨微晶无序卷曲而形成较大层间距以及丰富缺陷结构的碳基负极。它是具有高比容量以及长循环寿命等特点的高性能负极材料, 得到了学术界和产业界的广泛关注<sup>[3-4]</sup>。然而, 硬碳负极也存在着首次

库仑效率低、倍率性能差等阻碍其实际应用的缺点。近年来, 负极材料微观结构调控以及非金属元素掺杂等被广泛研究以提升硬碳负极的电化学性能。Du 等<sup>[5]</sup>以木质素磺酸钠为原料, 通过喷雾干燥、预氧化与 600 °C 下碳化, 制备了硬碳负极, 实现了在 50 mA/g 电流密度下 584 mA·h/g 的高比容量, 且阐释了预氧化交联可以提高木质素前驱体碳化收率与硬碳负极层间距, 孔隙结构更为丰富。Jin 等<sup>[6]</sup>利用萘系沥青为原料, 通过 C9 树脂的交联、碳化以及石墨化, 制备了兼具软碳和硬碳结构的负极材料, 并研究了其微观结构对电化学性能的影响, 结果表明, 具有更大层间距的硬碳的引入, 可以实现锂离子扩散速率以及倍率性能的提升。Gomez-Martin 等<sup>[7]</sup>利用尿素为氮源制备硬碳负极, 结果表明氮掺杂可以提升硬碳负极的倍率性能, 但会降低其首次库仑效率。相关研究虽然实现了硬碳负极的容量或倍率性能的提升, 但是单一的微观结构调控或掺杂难以同时实现首次库仑效率与倍率性能的优化, 因而, 发展具有更高可控性的方法以实现硬碳负极微观结构与掺杂

收稿日期: 2024-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2060, 22178116); 中央高校基本科研业务费专项(JKD01231701)

作者简介: 梁桥玲(2000—), 女, 江苏盐城人, 硕士生, 主要研究方向为炭质功能材料及其储能应用。E-mail: 2627124048@qq.com

通信联系人: 马成, E-mail: mac@ecust.edu.cn; 凌立成, lchling@ecust.edu.cn

引用本文: 梁桥玲, 张永正, 马成, 等. 硫掺杂沥青基硬碳的制备及其储锂性能研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(4): 460-467.

Citation: LIANG Qiaoling, ZHANG Yongzheng, MA Cheng, et al. Preparation of Sulfur-Doped and Pitch-Based Hard Carbon and Its Lithium-Ion Storage Performance[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(4): 460-467.

协同调控,对高性能硬碳构筑具有重要的意义。

基于此,本文以高软化点沥青为原料,以二聚环戊二烯与硫共聚的含硫聚合物为硫源与交联剂,通过共碳化过程中含硫聚合物与沥青的反应性交联以及热解含硫小分子对沥青原料的硫掺杂,实现对沥青基硬碳材料的微观结构的调控与硫的掺杂,研究了硫掺杂对材料结构以及电化学性能的影响,并探究了含硫硬碳负极的锂离子储存机制。通过引入含硫聚合物与沥青分子交联,抑制碳化过程中沥青碳层的熔融重排,促进硬碳结构的形成,层间距与缺陷调控以及硫元素的掺杂为沥青基硬碳负极的构筑提供一定的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

高软化点沥青:软化点 200 °C, 济宁辰星碳素有限公司;单质硫:化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;二聚环戊二烯:分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司;氩气: $\varphi \geq 99.995\%$ , 上海加杰特种气体有限公司;1.0 mol/L 的六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )/碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯(体积比为 1:1:1)的混合溶液电解液:电池级, 苏州多多化学科技有限公司;Super C65 导电剂:电池级, TIMCAL 公司;隔膜:电池级, Celgard 公司, 锂片: $w=99.99\%$ , 天津中能锂业有限公司;LA133 黏结剂:电池级, 四川茵地乐材料科技集团有限公司。

### 1.2 测试与表征

采用场发射扫描电镜(SEM, 美国 FEI 公司, Nova NanoSEM 450 型)和透射电子显微镜(TEM, 美国 Thermo Scientific 公司, Talos F200X G2 型)分析样品的微观形貌与晶体结构;采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 公司, SmartLab SE 型)分析材料晶体结构,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ , 扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ ;利用拉曼光谱(Raman, 日本 Horiba 公司, LabRAM HR Evolution 型)表征材料的微晶缺陷以及充放电过程微晶变化;利用 X 射线光电子能谱(XPS, 美国 Thermo Scientific 公司, Escalab Xi+型)分析样品元素组成以及化学价态;采用有机元素分析仪(德国 Elementar 公司, Vario EL 型)和电感耦合等离子体质谱仪(ICP, 美国 PerkinElmer 公司, NexION 300X 型)分析硬碳样品的元素组成和金属离子杂质;利用物理吸附仪(美国 Quantachrome 公司, QUADRASORB SI 型)分析样品的孔隙结构, 氮气和二氧化碳吸附分别在 77 K 和 273 K 下进行, 吸附实验前在 120 °C 下

真空脱气 10 h;小角 X 射线散射(SAXS, 法国 XENOCOS 公司, Xeuss2.0 型); $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0.154189 \text{ nm}$ , Pilatus 3R 300K 探测器。材料的电化学性能基于扣式电池在电化学工作站(美国 Gamry 公司, Reference 600 型)和电池充放电测试仪(中国武汉市蓝电电子股份有限公司, CT3001A 型)上进行电化学性能测试, 测试电压窗口为 0~2.0 V。

### 1.3 实验步骤

1.3.1 材料的制备 称取 10.0 g 单质硫放置于 50 mL 的三口烧瓶中, 经氩气置换后升温至 165 °C 搅拌熔融, 然后加入二聚环戊二烯 10.0 g 于上述体系中, 在该温度下继续反应 20 min, 然后降温至 130 °C 交联 4 h, 得到含硫聚合物<sup>[8]</sup>。高软化点沥青在马弗炉中以 2 °C/min 升温速率升温至 280 °C 并恒温 6 h 后, 与含硫聚合物( $w_s=50.35\%$ )分别以质量比 8:1、6:1 和 4:1 混合研磨, 并在氩气氛围下升温至 300 °C 交联 1 h, 然后升温至 500 °C 碳化 2 h, 得到低温碳化样品, 低温碳化样品经球磨后, 在氩气氛围下以 5 °C/min 升温速率升温至 1200 °C 并恒温 2 h, 然后冷却至室温, 得到硫掺杂沥青基硬碳样品, 分别标记为 CP-S8、CP-S6 和 CP-S4。为了对比, 将未混合含硫聚合物的高软化点沥青经上述处理后得到的样品标记为 CP。

1.3.2 电池负极的制备及扣式电池装配 称取适量的黏结剂并加入去离子水稀释, 然后按照硬碳负极、导电剂和黏结剂质量比为 92:4:4 加入导电剂和硬碳负极样品, 搅拌 8 h 后形成电极浆料, 将所制备的电极浆料均匀涂覆在铜箔表面, 并在 80 °C 烘箱中干燥 12 h 后裁切成直径为 12 mm 的电极, 将所制备电极在 80 °C 下真空干燥 12 h 备用。所制备电极活性物质负载量为 1.5~2.0 mg/cm<sup>2</sup>。扣式电池在氩气氛围的手套箱中进行, 以所制备的硬碳电极为工作电极, 锂金属为对电极, 1.0 mol/L 六氟磷酸锂为电解液以及 Celgard 2500 聚丙烯膜为隔膜, 组装扣式电池(电解液体积为 40  $\mu\text{L}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料结构表征

图 1 示出了未掺杂样品 CP 以及所制备的硬碳材料的 SEM 和 TEM 图。如图 1(a)~1(c)所示, CP、CP-S6、CP-S4 样品均呈现为不规则块状结构, 其颗粒尺寸主要集中在 1~10  $\mu\text{m}$ , 且随着含硫聚合物在硫掺杂沥青基硬碳前驱体中所占质量分数的增加, 共碳化制备的沥青基硬碳样品的形貌未出现显著变化, 表明共碳化过程中含硫聚合物与沥青呈现均匀

的交联且未出现明显的团聚,其可以实现与原料沥青的交联,实现对硬碳微纳结构的调控。未掺杂样品 CP 的 TEM 结果(图 1(d)、1(e))显示其中有明显的长程有序的碳层,这个结构源自于沥青原料碳化过程中的熔融重排。而硫掺杂硬碳 CP-S6 的 TEM 图(图 1(f))显示出明显的“长程无序,短程有序”的碳层结构,表明含硫聚合物在共碳化过程中与沥青原

料进一步交联,实现了碳的层间折叠与硫的掺杂<sup>[9]</sup>,从而形成一定的孔隙与缺陷,增加了锂离子储存的活性位点,有利于实现锂离子的高容量储存。图 1(g)~1(j)显示的 CP-S6 的能量色散 X 射线光谱结果表明其元素组成包括了 C、S、O 元素,且硫掺杂均匀分布于所制备的负极材料中,其硫掺杂量为 2.2%(质量分数,全文同)。

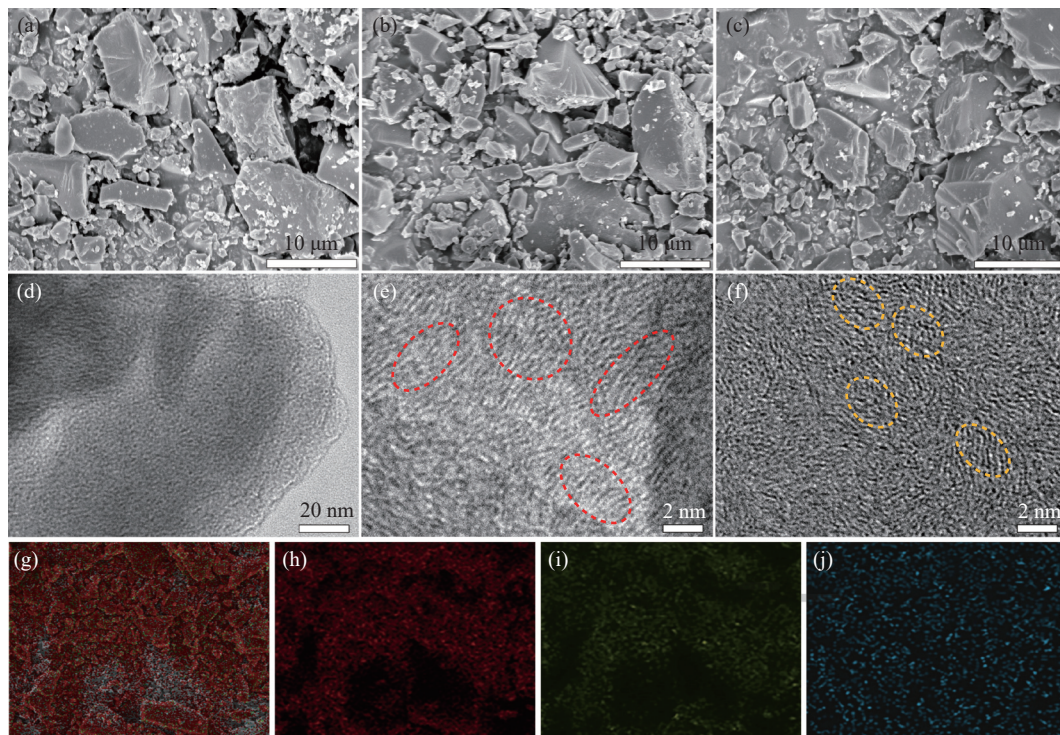


图 1 CP(a)、CP-S6(b)和 CP-S4(c)样品的 SEM 图;CP(d,e)与 CP-S6(f)的 TEM 图和 CP-S6 的能量色散 X 射线光谱图:元素堆叠图(g)、C 元素(h)、O 元素(i)和 S 元素(j)

Fig. 1 SEM images of CP (a), CP-S6 (b) and CP-S4 (c); TEM images of CP (d, e) and CP-S6 (f); EDS mapping images of CP-S6: Overlap (g), C (h), O (i) and S (j)

硬碳样品的微观结构利用 XRD 和 Raman 光谱进行表征。由图 2(a)所示的 Raman 光谱可以看出,所有样品均在  $24^\circ$  和  $43^\circ$  附近出现了特征峰,分别对应于无定形碳特征峰中的(002)晶面和(100)晶面<sup>[10]</sup>。依据 Bragg 公式可以计算得到 CP、CP-S8、CP-S6 和 CP-S4 的平均层间距分别是 0.381、0.382、0.384 nm 和 0.382 nm,这表明共碳化过程中含硫聚合物的交联以及高温过程中含硫小分子逸出可以减少沥青原料碳化过程中的熔融重排,促进碳层的折叠,形成更大的层间距和更多缺陷<sup>[11]</sup>。相比于 CP-S6,具有更高硫掺杂量的 CP-S4 的层间距有所降低,说明过量硫在碳化过程中含硫小分子逸出,使得其形成较多孔隙结构而非层间缺陷。XRD 图谱结果(图 2(b))进一步显示出硫聚合物交联与硫掺杂对硬碳缺陷的影响,所有样品均出现位于  $1350\text{ cm}^{-1}$  左右对应无定形碳

以及石墨中  $\text{sp}^3$  杂化的 D 峰和位于  $1580\text{ cm}^{-1}$  左右对应石墨晶体  $\text{sp}^2$  杂化的 G 峰,且计算得到 CP、CP-S8、CP-S6 和 CP-S4 的 D 峰和 G 峰的强度比( $I_D/I_G$ )分别为 1.65、1.72、1.74 和 1.71,其与 Raman 结果具有一致性,表明 CP-S6 样品具有更为显著的无定形碳层与缺陷结构<sup>[12]</sup>。

除微观结构与缺陷外,硬碳负极的孔隙结构对其性能也有着重要影响,样品的孔隙结构利用氮气和二氧化碳吸附与 SAXS 进行分析。由图 2(c)可以看出,所有样品的氮气吸脱附曲线均显示为 II 型吸附等温线,这表明所制备的硬碳样品孔隙结构均有限;通过计算得到 CP、CP-S8、CP-S6 和 CP-S4 的比表面积分别是 5.0、6.4、16.9  $\text{m}^2/\text{g}$  和 27.0  $\text{m}^2/\text{g}$ ,表明随含硫聚合物在硬碳前驱体中所占质量分数的增加,所制备的硬碳的比表面积呈现上升趋势。此外,

所制备的硫掺杂硬碳样品的超微孔结构利用  $\text{CO}_2$  在 273 K 下吸附性能进行表征, 结果如图 2(d) 所示。 $\text{CO}_2$  吸附结果表明, 随着硫掺杂量的增加, 硬碳样品  $\text{CO}_2$  吸附量及超微孔呈现先上升后降低的趋势, 其中 CP-S6 表现出最高的  $\text{CO}_2$  吸附量, 即为最为发达的超微孔结构。这个结果与硫掺杂硬碳的 XRD 和 Raman 结果相一致, 当硫掺杂量过高时, 存在过量硫在碳化过程中以含硫小分子逸出, 使其形成更为丰富的微孔结构, 而非层间缺陷以及超微孔结构。所制备硬碳负极的闭孔结构利用 SAXS 进行分析(图 2(e)), 所有样品在散射矢量 ( $q$ ) 为  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  ( $1 \text{ \AA}=1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) 周围显示出宽的峰状, 进一步表明存在封闭的微孔, 其中 CP-S6 具有最高的肩峰, 表明它具有最多的封闭孔隙结构, 有利于锂离子的高效储存<sup>[13-14]</sup>。

本文利用 XPS 表征硬碳负极中掺杂硫的化学状

态以及对碳化学价态的影响, 结果如图 2(f)~2(i) 所示。由 XPS 全谱结果(图 2(f))可以看出, 与未掺杂样品 CP 相比, CP-S6 显示出明显的硫信号峰。由 C1s 谱图及拟合结果(图 2(g)、2(h))可以看出, 其在 284.8、285.6、286.2 eV 和 288.9 eV 的峰分别对应  $\text{sp}^2$  杂化的石墨碳<sup>[15]</sup>、C-S 官能团、C-O 官能团和 O-C=O 官能团, 其中 CP-S6 中出现了明显的 C-S 官能团, 表明硫元素有效掺杂进入硬碳骨架中, 其硫掺杂的原子数占比达到了 3.4%。为了进一步分析硫掺杂硬碳的含硫量, 利用元素分析进行了进一步表征, CP-S8、CP-S6 和 CP-S4 的硫质量分数分别为 1.3%、2.0% 和 3.1%, 其与 XPS 分析结果具有一致性。其中, CP-S6 掺杂硫的化学价态如图 2(i) 所示的 S2p 图谱及拟合所示, 硫掺杂主要以 C-S-C 和 C-SO<sub>x</sub>-C 官能团为主, 硫的可控掺杂可以实现对锂离子储存

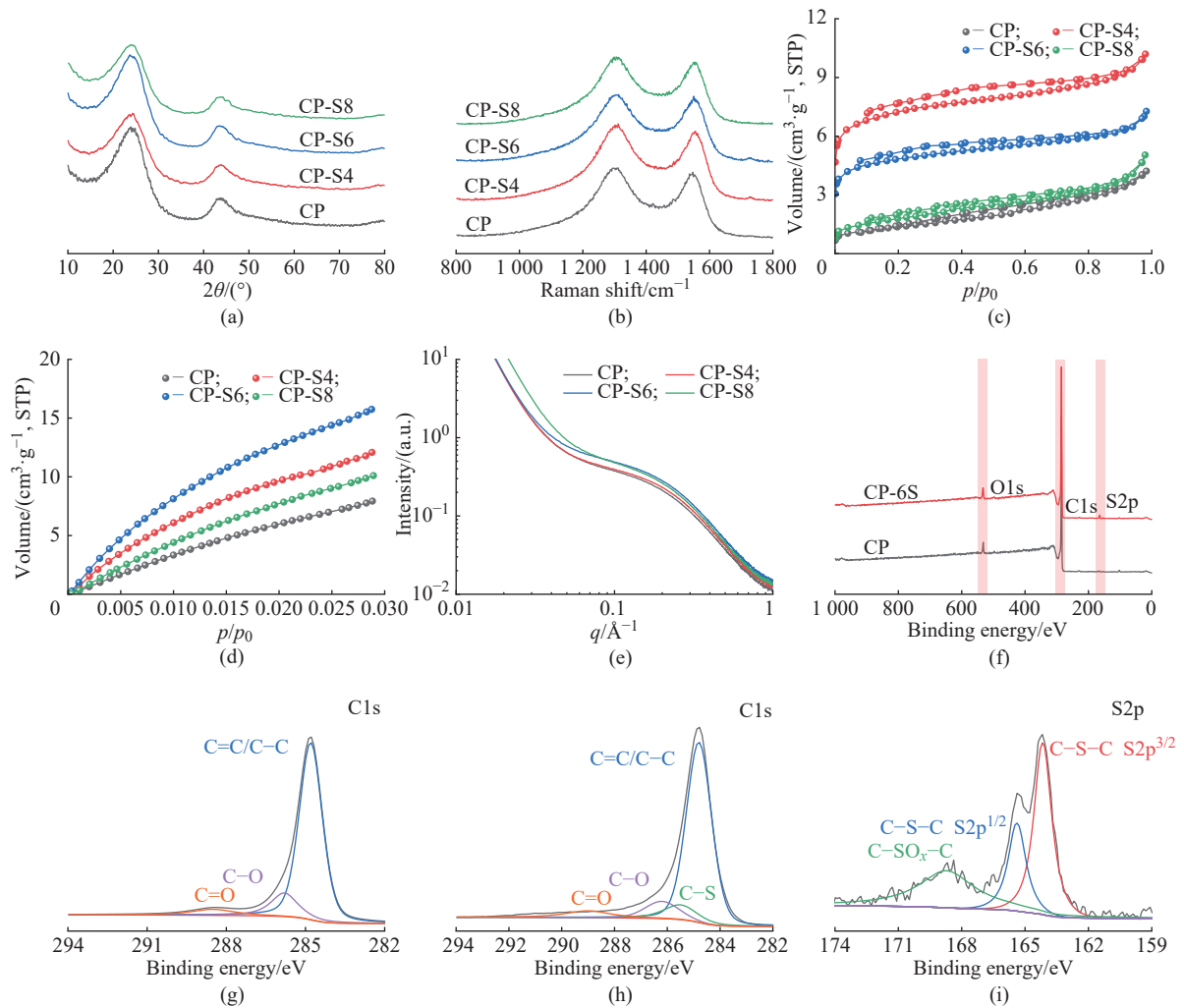


图 2 硬碳样品的拉曼图谱(a)、X 射线衍射图谱(b)、氮气吸/脱附曲线(c)、 $\text{CO}_2$  吸附等温线(d)、小角 X 射线散射谱(e); CP 和 CP-S6 的 X 射线光电子能谱全谱图(f); CP 的 C1s 谱(g); CP-S6 的 C1s 谱(h)和 S2p 谱(i)

Fig. 2 Raman spectra (a), XRD patterns (b), nitrogen adsorption/desorption isotherms (c),  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms (d), small-angle X-ray scattering patterns (e) of the hard carbons; XPS survey spectra of CP and CP-S6 (f); C1s spectrum of CP (g); C1s (h) and S2p (i) spectra of CP-S6

容量及反应动力学的提升<sup>[16]</sup>。

## 2.2 电化学性能表征

为了考察样品电化学性能以及阐释硫掺杂对电化学性能的影响,将制备的硬碳负极组装为扣式电池,进行电化学性能测试。图 3(a)所示为 CP-S6 在 0.1 mV/s 扫描速率下不同次数的循环伏安曲线(CV 曲线),在首圈循环中,其在 0.8 V 和 0.2 V 附近存在较宽的还原峰,其源于电解液在硬碳电极表面不可逆反应以及固态电解质(SEI)膜的形成;在后续循环中,CV 曲线显示出 CP-S6 硬碳的良好可逆性。图 3(b)示出了在 0.1 mV/s 扫描速率下不同硫掺杂的硬碳负极的 CV 曲线,相比于未掺杂样品 CP,掺杂样品显示出更高的氧化还原响应电流密度,这表明硫

掺杂可以提升硬碳的锂离子储存能力。所有样品在 50 mA/g 电流密度下的首次充放电曲线如图 3(c)所示,在 0.2~1.5 V 电压区间呈现斜坡区,其可归结于锂离子在硬碳负极的嵌入反应,而在 0~0.1 V 出现平台区域,这归结于锂离子在材料表面缺陷或活性位点的吸附,该结果显示硫掺杂使得硬碳负极的本征缺陷增加,可以显著提升平台区域容量。硬碳样品 CP、CP-S8、CP-S6 和 CP-S4 分别实现了 347、345、398 mA·h/g 和 368 mA·h/g 的可逆容量以及 77.9%、73.1%、72.8% 和 69.5% 的首次库仑效率。其中,具有合适硫掺杂和缺陷结构的 CP-S6 显示出最高的比容量,而硬碳负极的首次库仑效率随着比表面积的增加呈现下降趋势。

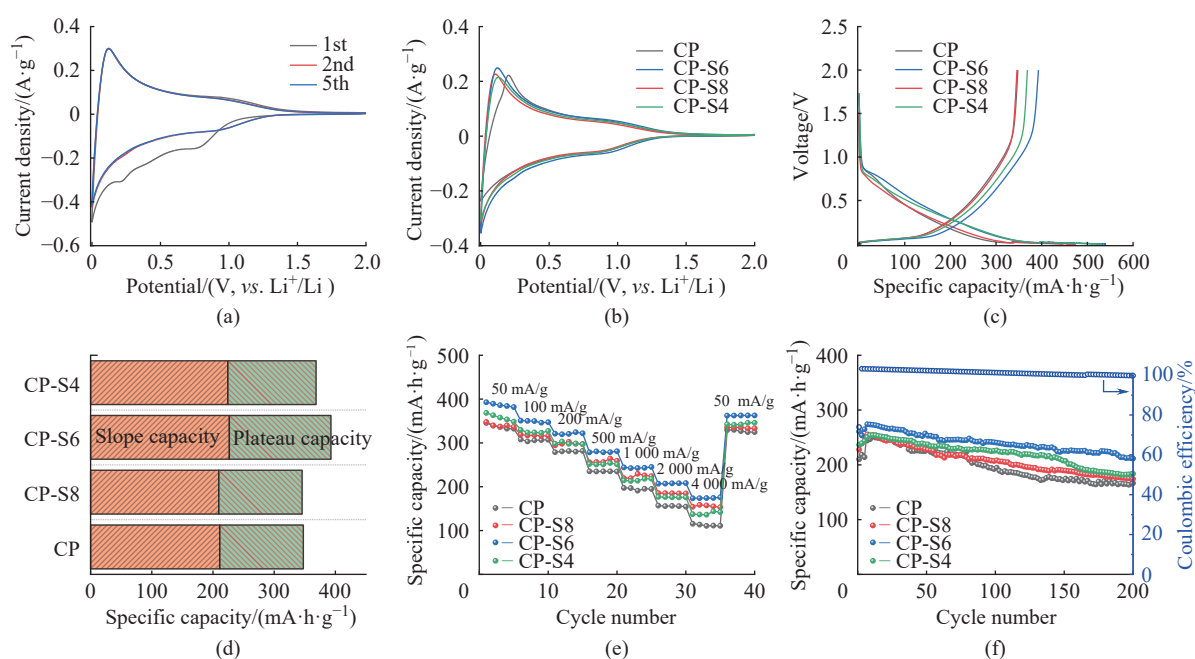


图 3 CP-S6 的 CV 曲线(a);所有硬碳负极样品在 0.1 mV/s 下的 CV 曲线(b)、首次充/放电曲线(c)、放电容量分布(d)、倍率性能(e)和循环性能(f)

Fig. 3 Cyclic voltammetry curves of CP-S6 (a); Cyclic voltammetry curves at 0.1 mV/s (b), charge/discharge curves (c), capacity distribution (d), rate performance (e) and cyclic performance (f) of all the hard carbons

由图 3(d)可以看出,CP、CP-S8、CP-S6 和 CP-S4 在 0~0.1 V 吸附/解吸贡献的可逆容量分别为 137、137、166 mA·h/g 和 44 mA·h/g,其中具有较高硫掺杂的 CP-S6 和 CP-S4 样品在 0~0.1 V 平台可逆容量显著高于未掺杂样品 CP,这表明硫掺杂可以有效提升硬碳负极的储锂能力。由硬碳样品的倍率性能图(图 3(e))进一步显示,在电流密度为 50 mA/g 到 4000 mA/g 的区间内,硫掺杂硬碳样品的倍率性能均高于未掺杂样品,表明硫掺杂以及形成的缺陷结构有利于提升锂离子的扩散速率,实现高的倍率性能。其中,具有较高硫掺杂与较低比表面积的 CP-

S6 在 4000 mA/g 下的比容量达到 176 mA·h/g,显著高于 CP 样品的比容量(114 mA·h/g)。图 3(f)所示为样品在 500 mA/g 电流密度下的循环性能曲线,CP-S6 在 200 次循环后比容量为 201 mA·h/g,容量保持率为 78.0%,说明硫掺杂硬碳负极在充放电循环过程中具有良好的稳定性。

为了进一步探究硫掺杂对硬碳负极电化学性能的影响,对 CP 和 CP-S6 样品进行了恒电流间歇滴定法(GITT)测试,即在 0~2.0 V 的电压区间内、在 50 mA/g 电流密度下进行 30 min 的脉冲放电,随后静置 3 h,结果如图 4(a)所示。由 GITT 结果计算得到的硬碳

负极放电过程中的锂离子扩散速率如图 4(b)所示, 可以看出, 具有更多缺陷结构的硫掺杂样品 CP-S6 在放电过程中具有更高的锂离子扩散速率, 从而实现了其在大电流密度下的优异倍率性能。图 4(c)显示的 CP 和 CP-S6 样品的电化学阻抗谱(EIS)结果表明, CP-S6 样品在高频区具有更小直径的半圆, 即硫掺杂可以提升 CP-S6 样品的电导率, 降低电荷转移电阻。除锂离子扩散外, 对 CP-S6 样品在不同扫描速率( $v$ )下进行了 CV 测试(图 4(d)), 其在不同扫描速率下的峰值电流( $I$ )的对数与扫描速率的对数关系如图 4(e)所示, 结果显示其还原和氧化过程的斜率( $b$ )值分别为 0.705 和 0.683, 表明锂离子在 CP-S6 硬碳负极的存储是扩散和电容混合控制过程<sup>[17]</sup>。

为了定量分析 CP-S6 电化学容量的贡献, 依据不同扫描速率下的 CV 结果进行电容贡献计算, 由图 4(f)可以看出, 随着扫描速率从 0.1 mV/s 上升至 2.0 mV/s 时, 电极容量中不受扩散控制的电容贡献比例从 36% 提升至 73%, 表明 CP-S6 具有更优异的倍率性能<sup>[18]</sup>。为了探究锂离子嵌入/脱除过程中硫掺杂硬碳负极 CP-S6 的结构的变化, 采用原位拉曼对其充放电过程中电极微纳结构进行分析, 结果如图 4(g)~4(i)所示。在首次放电过程中, 当从开路电压放电至 0.8 V 过程中, D 峰和 G 峰均出现明显变化, 表明该过程主要为锂离子吸附; 当电压在 0.8~0.1 V 区间时, 两峰强度有所下降, 且都有向较低波段的明显偏移, 这是由于插层锂离子的电荷转移作用, 同时  $1450\text{ cm}^{-1}$

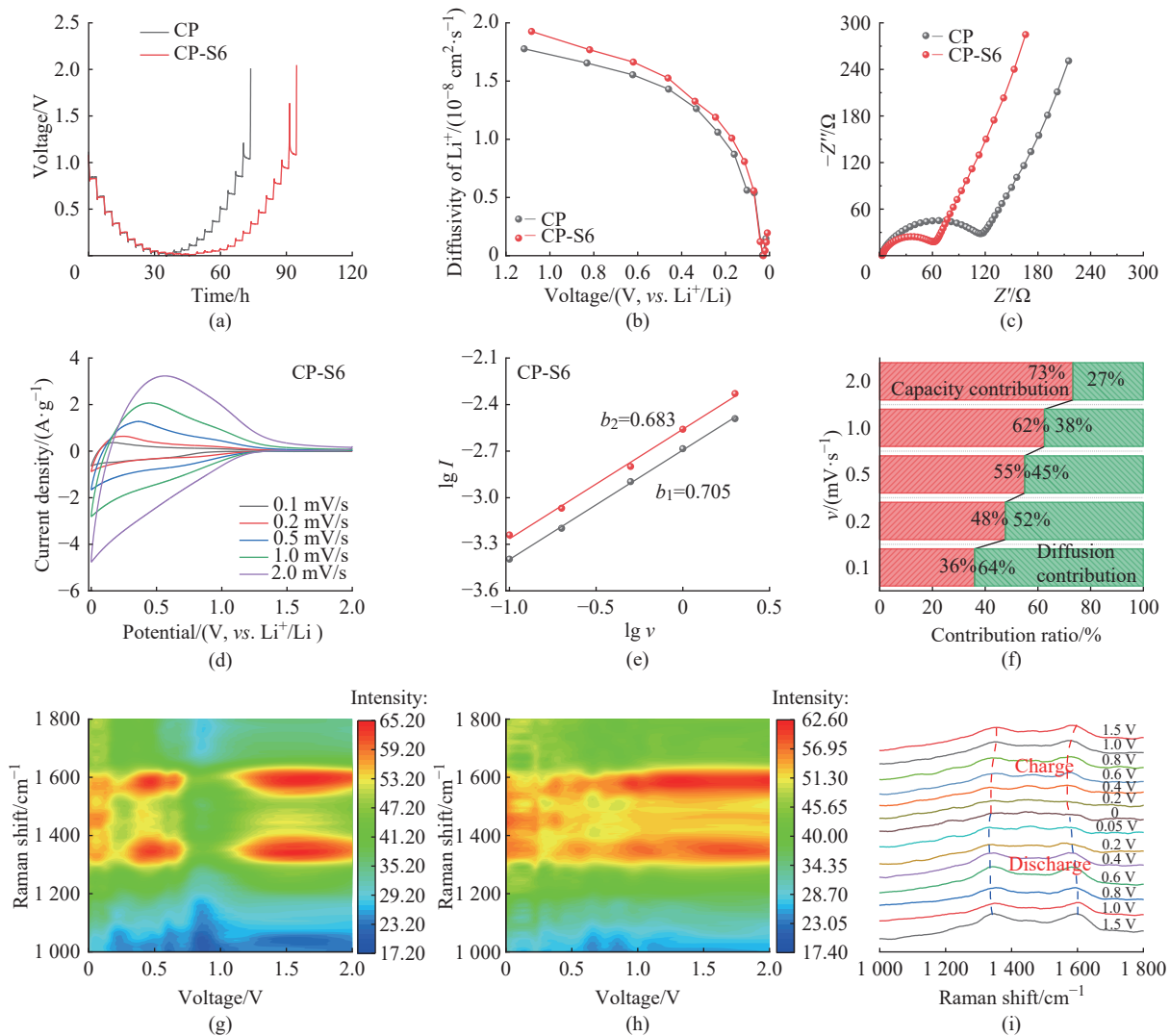


图 4 CP 和 CP-S6 的恒电流间歇滴定法(GITT)图(a)、放电过程锂离子扩散速率(b)和电化学阻抗谱(c); CP-S6 在 0.1~2.0 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线(d); CP-S6 充/放电过程  $b$  值(e); CP-S6 在不同扫描速率下电容和扩散控制容量分布(f); CP-S6 的放电原位拉曼图(g)、充电原位拉曼图(h)和不同电位拉曼图(i)

Fig. 4 Galvanostatic intermittent titration technique curves (a), lithium diffusion rate during the discharge process (b), Nyquist curves of CP and CP-S6 (c); CV curves of CP-S6 from 0.1 to 2.0 mV/s (d);  $b$  value during the charge/discharge process of CP-S6 (e); Capacitance and diffusion capacity contribution (f) of CP-S6; Discharge *in-situ* Raman spectrum (g), charge *in-situ* Raman spectrum (h) and Raman spectra at different potentials (i) of CP-S6

处新出现一个较小强度的峰,且该峰在充电过程中继续存在,因此,推测该峰的形成可能与固体电解质层的缓慢形成有关。在 0.13 V~0 之间, D 峰与 G 峰几乎保持不变,表明这个阶段锂离子的存储是通过孔隙填充进行的。而充电过程中,随着锂离子的脱除,其 G 峰信号增强且往拉曼位移更大处偏移,表明锂离子嵌入/脱除过程具有良好的可逆性<sup>[19-20]</sup>。

### 3 结 论

以高软化点沥青为原料,二聚环戊二烯与硫单质共聚物作为含硫交联剂,基于共碳化过程中含硫聚合物与沥青的反应性交联以及热解含硫小分子对沥青原料的硫掺杂,实现了具有“长程无序,短程有序”微观结构的硫掺杂硬碳负极的制备,实现更优异的锂离子储存比容量和倍率性能。当沥青原料与含硫聚合物质量比为 6:1 时,碳化得到的含硫硬碳 CP-S6 具有最佳的电化学性能,在 50 mA/g 电流密度下,其可逆比容量达到了 398 mA·h/g 以及首次库仑效率达到了 73.0%,且当电流密度为 4000 mA/g 时,其可逆容量达到了 176 mA·h/g,以及在 500 mA/g 电流密度下、200 次循环后 78.0% 的容量保持率,表现出优异的倍率和循环性能。

#### 参考文献:

- [1] KHAN F M N U, RASUL M G, SAYEM A S M, *et al.* Design and optimization of lithium-ion battery as an efficient energy storage device for electric vehicles: A comprehensive review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 71: 108033.
- [2] 刘通, 杨瑰婷, 毕辉, 等. 高能量密度高功率密度兼顾型锂离子电池研究现状与展望 [J/OL]. 储能科学与技术, (2024-06-11) [2024-10-14]. <https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0611>.
- [3] XIE L, TANG C, BI Z, *et al.* Hard carbon anodes for next-generation Li-ion batteries: Review and perspective[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(38): 2101650.
- [4] LEGE N, HE X X, WANG Y X, *et al.* Reappraisal of hard carbon anodes for practical lithium/sodium-ion batteries from the perspective of full-cell matters[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(12): 5688-5720.
- [5] DU YF, SUN GH, LI Y, *et al.* Pre-oxidation of lignin precursors for hard carbon anode with boosted lithium-ion storage capacity[J]. *Carbon*, 2021, 178: 243-255.
- [6] JIN Z, CUI Z, LONG X, *et al.* Understanding the correlation between microstructure and electrochemical performance of hybridized pitch cokes for lithium-ion battery through tailoring their evolutionary structures from ordered soft carbon to disordered hard carbon[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 887: 161357.
- [7] GOMEZ-MARTIN A, MARTINEZ-FERNANDEZ J, RUTTERT M, *et al.* An electrochemical evaluation of nitrogen-doped carbons as anodes for lithium ion batteries[J]. *Carbon*, 2020, 164: 261-271.
- [8] SMITH J A, MULHALL R, GOODMAN S, *et al.* Investigating the antibacterial properties of inverse vulcanized sulfur polymers[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(10): 5229-5234.
- [9] ZHAO J, YANG S, ZHANG P, *et al.* Sulphur as medium: Directly converting pitch into porous carbon[J]. *Fuel*, 2021, 286: 119393.
- [10] Takagi H, Maruyama K, Yoshizawa N, *et al.* XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment[J]. *Fuel*, 2004, 83(17/18): 2427-2433.
- [11] ALADEKOMO J B, BRAGG R H. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles[J]. *Carbon*, 1990, 28(6): 897-906.
- [12] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14095.
- [13] SAUREL D, SEGALINI J, JAUREGUI M, *et al.* A SAXS outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 21: 162-173.
- [14] DAHBI M, KISO M, KUBOTA K, *et al.* Synthesis of hard carbon from argan shells for Na-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(20): 9917-9928.
- [15] LASCOVICH J C, GIORGI R, SCAGLIONE S. Evaluation of the sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES[J]. *Applied Surface Science*, 1991, 47(1): 17-21.
- [16] ABDELKADER-FERNÁNDEZ V K, DOMINGO-GARCÍA M, LÓPEZ-GARZÓN F J, *et al.* Expanding graphene properties by a simple S-doping methodology based on cold CS<sub>2</sub> plasma[J]. *Carbon*, 2019, 144: 269-279.
- [17] AUGUSTYN V, COME J, LOWE M A, *et al.* High-rate electrochemical energy storage through Li<sup>+</sup> intercalation pseudocapacitance[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(6): 518-522.
- [18] AUGUSTYN V, SIMON P, DUNN B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(5): 1597-1614.
- [19] CHENG X, LI H, ZHAO Z, *et al.* The use of in-situ Raman spectroscopy in investigating carbon materials as anodes of alkali metal-ion batteries[J]. *New Carbon Materials*, 2021,

- 36(1): 93-105. as anodes for lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2021, 178: 443-450.
- [20] WANG K, XU Y, WU H, *et al.* A hybrid lithium storage mechanism of hard carbon enhances its performance

## Preparation of Sulfur-Doped and Pitch-Based Hard Carbon and Its Lithium-Ion Storage Performance

LIANG Qiaoling<sup>1</sup>, ZHANG Yongzheng<sup>1</sup>, MA Cheng<sup>2</sup>, WANG Jitong<sup>1</sup>, QIAO Wenming<sup>1</sup>, LING Licheng<sup>1</sup>

(1. National Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology, School of Chemical Engineering;

2. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of Ministry of Education,

School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and

Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Hard carbon is regarded as one of the most promising anode materials for lithium-ion batteries due to its high specific capacity. However, the commercial application of hard carbon is severely hampered by its poor rate performance and first Coulombic efficiency. Herein, sulfur-doped pitch-based hard carbon materials were prepared through co-carbonization of high-softening-point pitch precursor and sulfur-rich crosslinking agent from the copolymerization of sulfur and dicyclopentadiene. It was found that the crosslinking between the pitch precursor and sulfur-rich polymer, as well as sulfur-doping during the co-carbonization process, could tailor the microscopic crystal structure of the hard carbons. Notably, when the mass ratio of pitch precursor to sulfur polymer was 6 : 1, the as-prepared hard carbons with suitable microcrystalline layer spacing and pore structure showed a reversible capacity of 398 mA·h/g with a 73.0% first Coulombic efficiency at 50 mA/g, and a superior rate performance of 176 mA·h/g at 4000 mA/g, which originated from sulfur-doping and rich microcrystal defects.

**Key words:** hard carbon; pitch; sulfur-doping; lithium-ion battery; rate performance

(责任编辑: 李娟)