

# 锂硒电池 ZIF-L 衍生氮掺杂碳纳米片/ 碳布自支撑电极的电化学性能研究

荀道祥<sup>1</sup>, 罗序维<sup>1</sup>, 周明冉<sup>1</sup>, 何佳乐<sup>1</sup>, 冉茂进<sup>1,2</sup>, 胡执一<sup>1,2</sup>, 李 昱<sup>1</sup>

(武汉理工大学 1. 材料复合新技术国家重点实验室; 2. 纳微结构研究中心, 武汉 430070)

**摘要:** 硒(Se)因其较高的体积比容量( $3253 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ )和电子电导率( $1\times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ )而成为新一代锂硒(Li-Se)电池储能材料。针对其反应过程中体积膨胀较大、容量衰减较快以及活性物质利用率低等问题, 本研究通过在碳布(CC)上生长二维 Zn 基金属有机框架(ZIF-L)并碳化, 设计了一种 ZIF-L 衍生氮掺杂碳纳米片/硒自支撑复合材料(Se@NC/CC)用于锂硒电池研究。ZIF-L 碳化形成的氮掺杂碳纳米片中丰富的微孔结构有效缓解了反应过程中的体积膨胀, 掺杂 N 原子有利于吸附反应过程中的  $\text{Li}_2\text{Se}$ , 减少活性物质损失。特别地, Se@NC/CC 电极中 Se 和 C 之间存在强的化学键作用, 在一定程度上也可以减少活性物质损失, 提高整体性能稳定性。电化学测试表明, 在  $0.5\text{C}(1.0\text{C}=675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1})$  电流密度下, Se@NC/CC 电极的初始放电比容量为  $574 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 展现出高初始放电比容量; 电流密度为  $2.0\text{C}$  时, 初始放电比容量为  $453.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环 500 圈后仍然具有  $406.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的容量; 同时也表现出了良好的倍率性能, 与文献报道相比有较明显的优势。本研究设计的柔性自支撑硒电极为先进碱金属-硒电池的硒宿主材料设计提供了新的研究思路。

**关键词:** 锂硒电池; 碳布; 自支撑; ZIF-L 材料; 碳纳米片

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)09-1013-09

## ZIF-L Derived Nitrogen-doped Carbon Nanosheets/Carbon Cloth Self-supported Electrode for Lithium-selenium Battery

XUN Daoxiang<sup>1</sup>, LUO Xuwei<sup>1</sup>, ZHOU Mingran<sup>1</sup>, HE Jiale<sup>1</sup>, RAN Maojin<sup>1,2</sup>, HU Zhiyi<sup>1,2</sup>, LI Yu<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Nanostructure Research Centre (NRC), Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Selenium (Se) is considered as a new generation energy storage material of lithium-selenium (Li-Se) battery due to its high volume specific capacity ( $3253 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) and high electronic conductivity ( $1\times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ). To address the problems of volume expansion, fast capacity decay, and low utilization of active materials during its charging-discharging process, a ZIF-L derived nitrogen-doped nanosheets/selenium (Se@NC/CC) flexible self-supported composite electrode is designed in this study for lithium-selenium battery by growing two-dimensional zinc-based metallic organic framework (ZIF-L) on carbon cloth (CC). The rich microporous structure in the nitrogen-doped carbon nanosheets can effectively alleviate the volume expansion during the reaction

收稿日期: 2024-01-11; 收到修改稿日期: 2024-03-19; 网络出版日期: 2024-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(U22B6011, 22275142, 52103285); 111 引智计划(B20002); 湖北省自然科学基金(2020CFB416); National Natural Science Foundation of China (U22B6011, 22275142, 52103285); The 111 National Project (B20002); Natural Science Foundation of Hubei Province (2020CFB416)

作者简介: 荀道祥(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: xundaoxiang@whut.edu.cn

XUN Daoxiang (1998-), male, Master candidate. E-mail: xundaoxiang@whut.edu.cn

通信作者: 李 昱, 教授. E-mail: yu.li@whut.edu.cn

LI Yu, professor. E-mail: yu.li@whut.edu.cn

process, and the doping of heteroatoms N helps to adsorb  $\text{Li}_2\text{Se}$  and reduce the loss of active substances. In particular, it is found that there is strong chemical bonding between Se and C in the Se@NC/CC electrode, which also helps to reduce the loss of active materials and improve the performance. Electrochemical results show that the initial discharge specific capacity of the Se@NC/CC electrode is  $574 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at a current density of  $0.5\text{C}$  ( $1.0\text{C}=675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), demonstrating a high initial discharge specific capacity. At a current density of  $2.0\text{C}$ , the initial discharge specific capacity is  $453.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , which maintains at  $406.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  after cycling for 500 cycles and it also displays excellent rate performance compared to literature. Such a flexible self-supported selenium cathode designed in this study provides a new research route on the design of selenium host materials for advanced alkali metal-selenium batteries.

**Key words:** lithium-selenium battery; carbon cloth; self-supporting; ZIF-L; carbon nanosheet

循环性能稳定的可充电锂离子电池,是目前可持续能源存储设备的主要候选者<sup>[1-4]</sup>。但传统锂离子电池的能量密度较低,已不能满足人们的生活需要,亟待开发更高能量密度的可充电电池。近年来,锂硫电池因较高的容量和低成本而受到人们的广泛关注<sup>[5-7]</sup>。虽然锂硫电池的理论质量比容量高达  $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,但是其自身的多步转化反应产生的多硫化物易溶解于电解液而造成穿梭效应,以及体积膨胀较大等问题严重阻碍了其发展。硒作为硫的同主族元素,与硫具有相似的化学特性,其体积比容量( $3253 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ )与硫近似。特别地,硒的电子电导率( $1\times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ )比硫( $5\times 10^{-30} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ )更高<sup>[8]</sup>,这意味着电池在充放电过程中具有更快的电化学反应动力学<sup>[9]</sup>。而且,硒( $221^\circ\text{C}$ )具有比硫( $115^\circ\text{C}$ )更高的熔点,这保证了锂硒电池可在更高温度下使用<sup>[8]</sup>。因此,锂硒电池是一种很有前途的储能系统,但是其仍然存在类似于锂硫电池的穿梭效应、体积膨胀以及活性物质利用率低等问题<sup>[10-12]</sup>。

为了解决上述这些问题,研究者们设计了多种具有多孔结构的材料作为锂硒电池的阴极宿主材料,如多孔碳<sup>[13-14]</sup>、碳纳米纤维<sup>[15-17]</sup>、碳纳米片<sup>[18-19]</sup>等。这些多孔碳材料具有较高的比表面积,可以提供较多的活性位点,以及足够的硒负载位点。Gao 等<sup>[20]</sup>以金属有机骨架(MOF)为基体,制备了 N/Co 共掺杂的多孔碳材料来提高电导率和增强对多硒化物的吸附,加速了电化学反应动力学。Li 等<sup>[21]</sup>以 ZIF-8 为前驱体制备了负载 Ni 单原子的氮掺杂多孔纳米片,为多硒化物的吸附和转化提供了丰富的活性位点。近年来,为提升能量密度和简化电池组装过程,自支撑柔性电极材料受到研究者的关注。自支撑柔性电极可以直接用于组装电池,不需要黏结剂和额外的集流体,可以提高电池的能量密度<sup>[22-24]</sup>。Zhou 等<sup>[25]</sup>制备了中空纳米碳纤维作为 Se 宿主材料,中空纳米碳纤维形成三维互连的中空网络结构,不仅

可以提供连续的电子传输路径,缩短  $\text{Li}^+$  的扩散路径,而且提高了电解质和活性物质 Se 的利用率。柔性自支撑材料类别广泛,碳布(CC)是其中之一,其具有三维网络结构,出色的机械柔韧性和化学稳定性,这些独特的性质使得 CC 作为柔性电极在能量收集和存储设备中具有巨大的应用潜力<sup>[26]</sup>。将 CC 作为柔性电极或者在 CC 表面生长活性材料的电极在锂离子电池中已经被部分研究者采用,其表现出良好的储能性能<sup>[27-28]</sup>。然而,直接在 CC 上造孔用于锂硒电池柔性正极材料依然无法避免体积膨胀和穿梭效应等问题<sup>[27]</sup>。将 CC 和多孔结构材料结合,不仅可以增强电极导电性,而且 CC 支撑的多孔结构材料可以提高活性物质利用率,从而提高电池电化学性能<sup>[28]</sup>。常见的多孔碳材料中,MOF 衍生的碳材料具有丰富可调整的多孔结构和独特的原位杂原子掺杂等优点,能通过物理限域和化学吸附的双重作用来限制  $\text{Li}_2\text{Se}$ ,在锂硒电池中表现出优异的性能<sup>[20-21]</sup>。Li 等<sup>[29]</sup>利用铝基 MOF 合成了高比表面积和大孔体积的等级孔碳材料,实现了对多硒化物的有效吸附。此外,Li 等<sup>[30]</sup>在三维互连的高导电性多壁碳纳米管上原位生长 ZIF-8 并热解获得了高导电网络,加快了  $\text{Li}^+$  传输和电子传输,极大地提高了锂硒电池的性能,为锂硒电池的进一步结构设计提供了重要借鉴。

因此,本研究以 CC 为支撑材料,在其表面生长 ZIF-L 并碳化衍生为氮掺杂碳纳米片/碳布复合结构(NC/CC),将硒填入氮掺杂碳纳米片中,最终制备了 Se@NC/CC 电极。CC 独特的三维网络结构将二维碳纳米片串联,使得纳米片均匀有序生长,在一定程度上避免了纳米片的团聚。具有氮掺杂的多孔碳纳米片可有效缓解硒的体积膨胀,提升硒的利用率。本研究设计的柔性自支撑硒阴极为先进碱金属-硒电池的硒宿主材料的设计提供了新的研究思路。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌、2-甲基咪唑和硒粉均购于阿拉丁(中国)。商用 CC、乙醇和盐酸均购于中国国药集团。

采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)及 Talos-F200S 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观结构及元素分布。采用 Micromeritics Tristar II 型全自动比表面积分析仪(BET)测试样品的比表面积及孔径分布。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射分析仪(XRD)在  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$  范围内对样品进行物相表征。采用 Invia 型拉曼光谱仪测试拉曼(Raman)光谱。采用 Labsys Eco S60-58458 型同步热分析仪(TG)测试样品硒含量。采用 PGSTAT 302N 型电化学工作站及 LAND CT2001A 型多通道电池测试系统测试电化学性能。

### 1.2 样品的制备

**ZIF-L/CC 的制备:** 将一块 CC(2 cm×2 cm)在硝酸水溶液中水热处理以提高其亲水性。将 0.58 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 1.31 g 2-甲基咪唑分别溶解于 40 mL 离子水中。充分溶解后将两种溶液混合搅拌 90 s。将酸处理过的 CC 浸泡于上述混合溶液中。室温反应 6 h 后,取出 CC 并用去离子水反复清洗数次,在 60 °C 条件下干燥过夜,获得 ZIF-L/CC。

**NC/CC 和多孔碳布(PCC)的制备:** 将合成的 ZIF-L/CC 在 Ar 气氛中以  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  速率升温至 800 °C,并保温 3 h。将煅烧后的样品在  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液中浸泡 24 h,以除去金属颗粒。然后取出样品,用去离子水反复清洗数次,60 °C 干燥,获得 NC/CC。

首先将 CC 裁剪成一块 2 cm×3 cm 的薄片,用乙醇和超纯水超声清洗 20 min;然后在  $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液中浸泡 10 h,在 80 °C 真空中干燥 12 h;最后在 Ar 气氛中以  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  速率升温至 700 °C 并保温 2 h。用  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液和大量清水清洗,在 80 °C 真空干燥过夜,获得 PCC。

**Se@NC/CC 和多孔碳布/硒复合正极(Se@PCC)的制备:** 采用原位还原渗透法制备硒复合材料。将 NC/CC 裁剪成 10 mm×10 mm。将  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  和 CC 上的 NC 以 3:1 的质量比溶解于去离子水中。将  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  水溶液滴于生长纳米片结构的碳布(NC/CC)上,在 80 °C 烘干。然后分别在 220 和 300 °C 加热 2 和 5 h,获得 Se@NC/CC,结合热重测试计算 Se 的面负载量约为  $0.8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

将 PCC 和硒粉以 1:2 的质量比熔融填硒,将 PCC 覆盖在硒粉表面,在 260 °C、Ar 气氛中煅烧

20 h,获得的 Se@PCC,直接用作电极测试性能。

### 1.3 电化学测试

所有电池均在水和氧含量低于  $5\times 10^{-7}$  的手套箱中组装。尺寸为 10 mm×10 mm 的 Se@NC/CC 和 Se@PCC 直接作为阴极。电解液为体积比 1:1 的碳酸乙烯酯(EC)和包含  $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)的碳酸二甲酯(DMC)混合溶液,隔膜为 Celgard 2500 电池隔膜。使用的锂片为  $\phi 16\text{ mm}\times 0.6\text{ mm}$ ,购于中国能源锂业有限公司。采用 CHI660D 型电化学工作站测试循环伏安(CV)曲线,扫描速率为  $0.2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,电压区间为 1~3 V。采用 LAND CT2001A 装置测试电化学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成过程分析

图 1(a)为 Se@NC/CC 的合成过程。首先,通过溶液法在碳布表面生长 ZIF-L,得到 ZIF-L/CC;然后,ZIF-L/CC 在 800 °C 高温下碳化处理后得到 NC/CC;最后,运用  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  水溶液还原法填硒得到 Se@NC/CC 电极。

### 2.2 材料的形貌与结构

对 Se@NC/CC 进行了 SEM 表征。ZIF-L 纳米片呈现叶片状结构,在 CC 表面分布均匀,表面光滑(图 1(b))。其碳化处理后的表面仍然保持较好的纳米片结构(图 1(c))。填硒后结构无明显变化,表面也未观察到 Se 纳米颗粒,表明 Se 填入孔中且以无定形态存在(图 1(d))。同样,也对 Se@PCC 进行了 SEM 表征。图 1(e)为裸露的 CC,表面相对比较光滑。用 KOH 溶液对 CC 造孔后,其表面形貌如图 1(f)所示,整体形貌相比于造孔前并无太大变化,在其表面可以观察到一些孔隙。填硒后,Se@PCC 的表面形貌如图 1(g)所示,表面形貌和填硒前相比没有明显变化,表面也未出现 Se 颗粒,表明 Se 成功填入 PCC 中。为了进一步验证 Se@PCC 的表面组成,对其进行了能量色散 X 射线能谱(EDX)分析,如图 1(h~k)所示,可以观察到 C、N、Se 在 PCC 表面均匀分布,结合 SEM 进一步表明 Se 成功载入 PCC 中。

图 2(a)为 ZIF-L 和 ZIF-L/CC 的 XRD 图谱。XRD 图谱对比初步表明 ZIF-L 成功负载在 CC 表面。碳化后和填硒后材料的 XRD 图谱(图 2(b))中均未见结晶峰,说明 Se 以非晶形式分散填充在 NC/CC 和 PCC 中<sup>[31]</sup>。图 2(c)为 Se@PCC 和 Se@NC/CC 的拉曼图谱,1333 和  $1610\text{ cm}^{-1}$  处的两个峰分别对应于与缺陷有关的 D 峰和与石墨化有关的 G 峰, $I_D/I_G$  分别

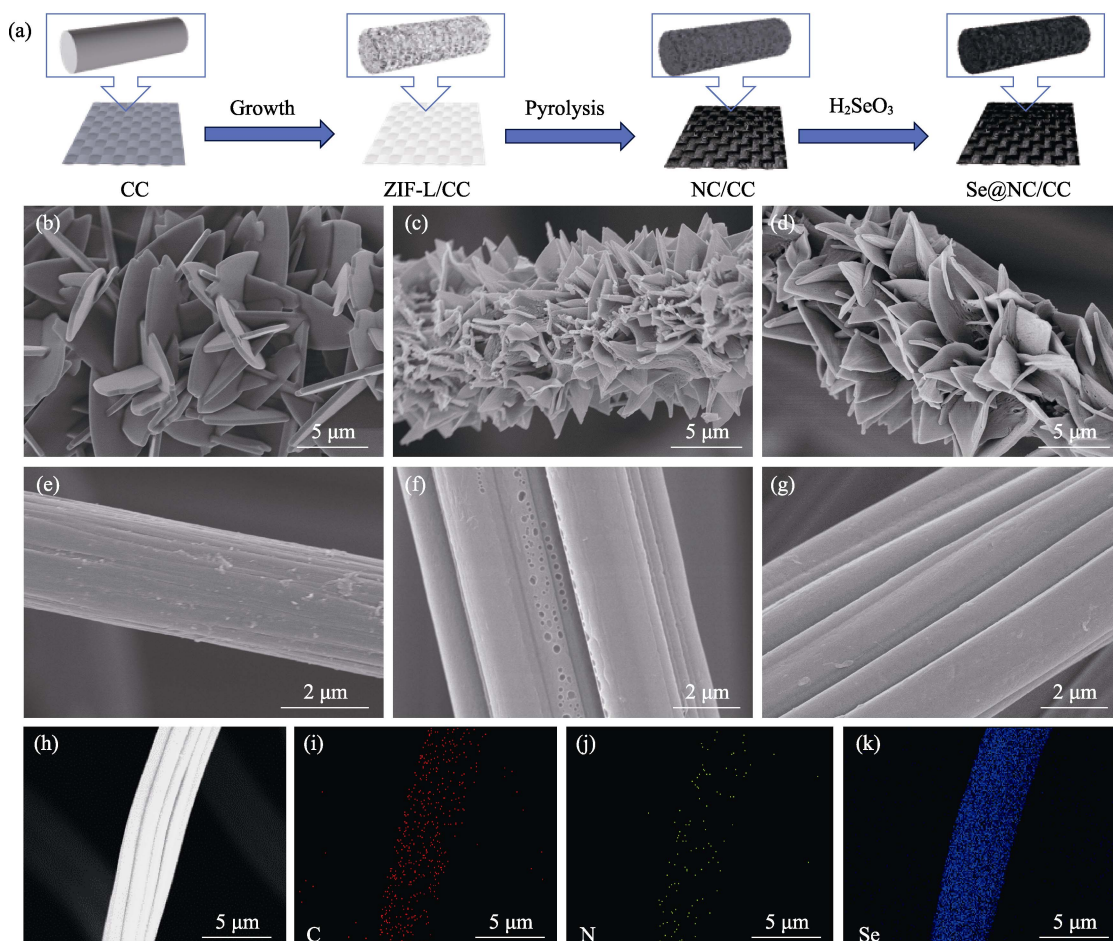


图 1 Se@NC/CC 合成示意图以及各样品 SEM 照片

Fig. 1 Schematic of the synthesis of Se@NC/CC and SEM images of each sample  
(a) Schematic of the synthesis of Se@NC/CC; (b-g) SEM images of (b) ZIF-L/CC, (c) NC/CC, (d) Se@NC/CC, (e) CC, (f) PCC, and (g) Se@PCC; (h-k) EDX mappings of Se@PCC

为 0.84 和 0.82, 表明两种材料的缺陷和石墨化程度相近。未观察到 Se 的拉曼峰, 表明硒被填入孔道中, 这与 XRD 结果相一致<sup>[25]</sup>。根据图 2(d) 的 TG 曲线, 可以得到 Se@NC/CC 和 Se@PCC 中 Se 的质量分数分别为 6.3% 和 10.5% (含 CC 集流体)。

图 3 为 Se@NC/CC 和 Se@PCC 电极材料的  $N_2$  吸附-脱附等温曲线及孔径分布图。填硒后的两种材料比表面积均出现下降趋势。如图 3(a) 所示, NC/CC 的比表面积为  $28.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 填硒后比表面积降为  $13.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 3(b) 为 NC/CC 和 Se@NC/CC 的孔径分布图, NC/CC 中存在微孔分布。NC/CC 的孔体积大概为  $0.008 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 填硒后孔体积减小为  $0.005 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明 NC/CC 中大多数孔已被无定形态 Se 填满。同样地, 如图 3(c) 所示, 填硒后 PCC 的比表面积由  $1139.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  降为  $791.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 图 3(d) 孔径分布图中, PCC 的孔体积为  $0.48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔径分布以微孔为主, 填硒后孔体积减小为  $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明无定形态 Se 填入了 PCC 的孔中。

为进一步探究制备样品内部结构和形貌, 对 Se@NC/CC 进行了 TEM 测试。如图 4(a) 所示, 填 Se 之后, 片状结构保持不变。图 4(b) 中未观察到晶格条纹, 说明所制备的材料为无定形状态, 而且 Se 也以无定形状态填入 NC/CC 中, 与 XRD 和 SEM 表征结果一致。利用 EDX 表征了 Se@NC/CC 中的元素分布, 如图 4(c~f) 所示, C、N、Se 均匀分布在 Se@NC/CC 复合材料中, 也说明 Se 已均匀地填入 NC/CC 中。

采用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了 Se@NC/CC 和 Se@PCC 电极的元素组成和化学状态。图 5(a) 为 Se@NC/CC 的 XPS 全谱图, 显示了 Se, C, N, O 元素的存在。

Se@NC/CC 中 C1s 的高分辨率 XPS 图谱(图 5(b)) 可以拟合为 C-C(284.7 eV)、C-N(286.1 eV)、C-O(287.1 eV) 和 C-Se(289.2 eV) 的结合能峰。Se@NC/CC 的 Se3d 的高分辨率 XPS 图谱(图 5(c)) 中拟合的 55.1、56.1 和 58.8 eV 峰分别对应于

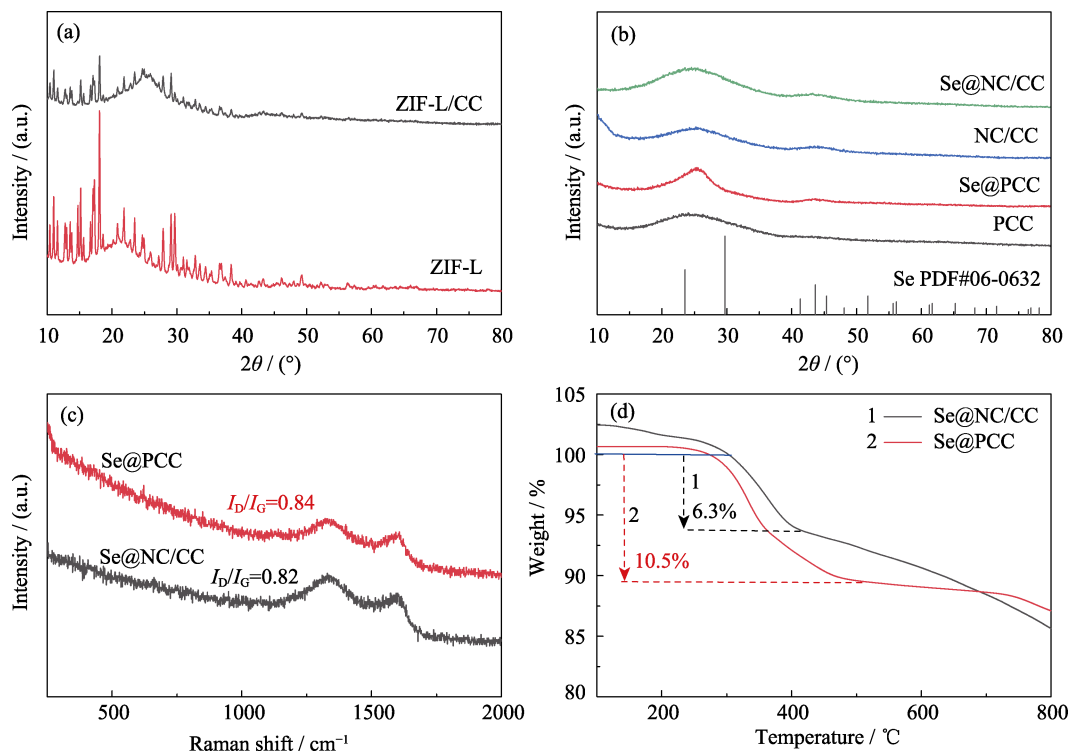
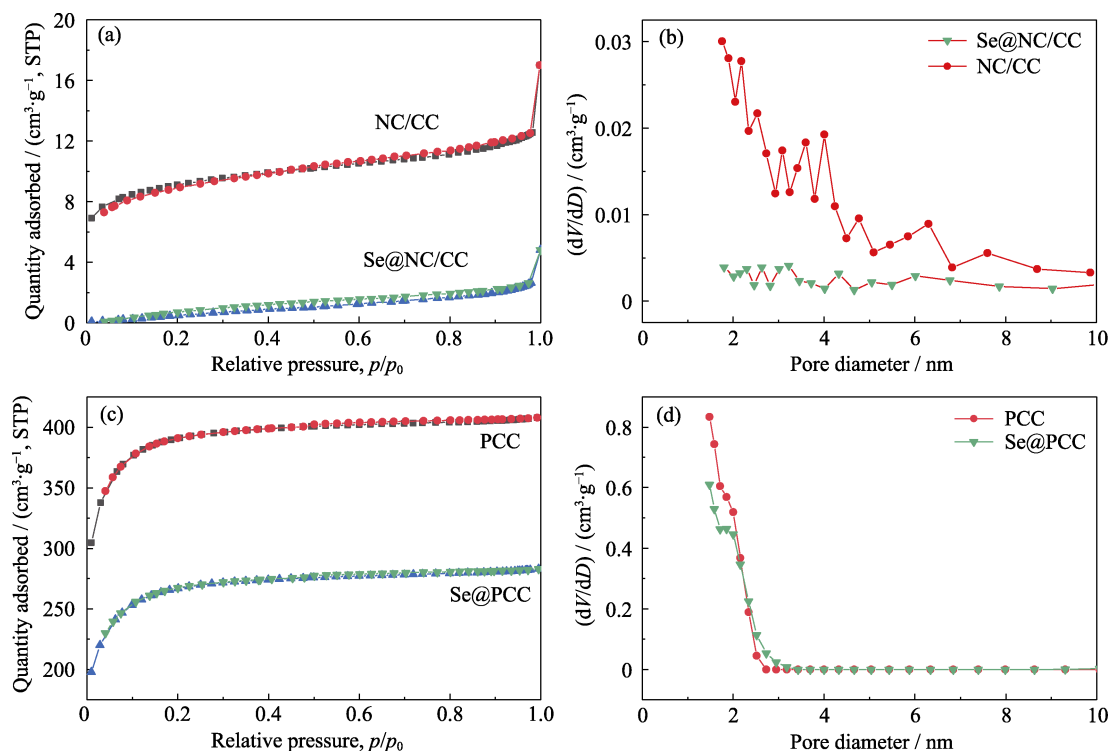


图 2 各样品的 XRD、Raman 和热重图谱

Fig. 2 XRD, Raman and thermogravimetric profiles of each sample

(a) XRD patterns of the precursors ZIF-L and ZIF-L/CC; (b) XRD patterns of NC/CC and PCC before and after selenium filling; (c) Raman spectra of Se@NC/CC and Se@PCC; (d) TG curves of Se@NC/CC and Se@PCC

图 3 各样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温曲线及孔径分布图Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of each sample

(a)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of NC/CC and Se@NC/CC and corresponding (b) pore size distribution; (c)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of PCC and Se@PCC and corresponding (d) pore size distribution



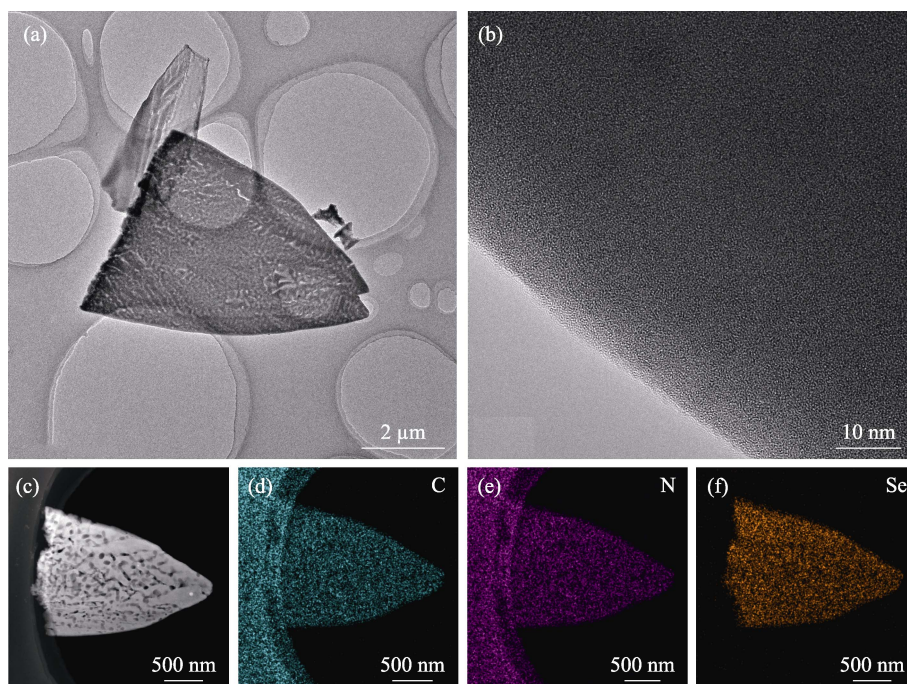


图 4 Se@NC/CC 的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of Se@NC/CC

(a) TEM image of Se@NC/CC; (b) High-resolution transmission electron microscope (HRTEM) image of Se@NC/CC; (c-f) EDX mappings of C, N, and Se in Se@NC/CC

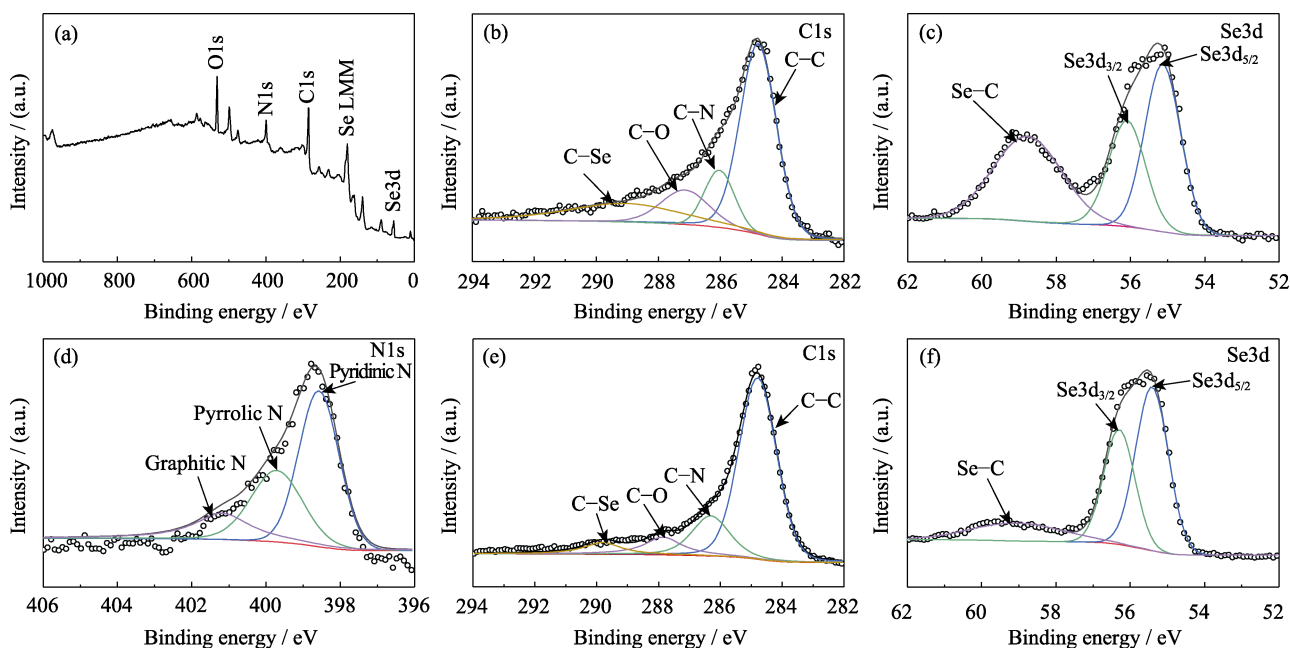


图 5 两种电极的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of two electrodes

(a) Total, and (b-d) high-resolution (b) C1s, (c) Se3d and (d) N1s XPS spectra of Se@NC/CC composites; (e, f) High-resolution (e) C1s and (f) Se3d XPS spectra of Se@PCC composites

Se3d<sub>5/2</sub>、Se3d<sub>3/2</sub> 和 Se-C。Se@NC/CC 的 N1s 高分辨率 XPS 图谱(图 5(d))可以拟合为吡啶氮(398.5 eV)、吡咯氮(399.7 eV)和石墨氮(401.2 eV)的结合能峰。N 掺杂有助于增加表面活性位点,并改变碳载体表面化学态,从而增强碳材料的表面亲和性以及对 Se 物

种的化学吸附。此外,N 掺杂还可提高极性碳载体的电子电导率,增强与锂离子的相互作用,从而改善电化学性能<sup>[31]</sup>。Se@PCC 的 C1s 高分辨率 XPS 图谱(图 5(e))可以拟合出四个峰: C-C(284.7 eV), C-N(286.2 eV), C-O(287.8 eV), C-Se(289.6 eV)。

Se@PCC 的 Se3d 高分辨率 XPS 图谱(图 5(f))中, 位于 55.3, 56.2 和 58.9 eV 的拟合峰分别对应于 Se3d<sub>5/2</sub>, Se3d<sub>3/2</sub> 和 Se-C。相比于 Se@PCC, Se@NC/CC 中形成了更强的 Se-C 键, 表明 NC/CC 结构相比于 PCC 结构对 Se 有更强的保护能力, 可在一定程度上避免穿梭效应, 减少副反应, 减缓容量损失, 从而保证稳定的电化学性能<sup>[32]</sup>。

### 2.3 电化学性能分析

图 6(a)是以 Se@NC/CC 为正极的锂硒电池前三个周期的 CV 曲线。首圈循环过程中, 1.60 和 2.38 V 附近出现了一对氧化还原峰, 归因于 Se 和 Li<sub>2</sub>Se 之间的一步转化反应<sup>[33]</sup>。第二圈循环开始, CV 曲线几乎完全重叠, 表明 Se@NC/CC 阴极在循环过程中具有高度可逆的电化学特性<sup>[34]</sup>。图 6(b)为 Se@PCC 的 CV 曲线, 其中只出现了一对氧化还原峰, 表明反应为一步转化反应。两种电极的电化学阻抗谱(EIS)图(图 6(c))显示 Se@NC/CC 阴极相比于 Se@PCC 阴极具有更小的阻抗。这主要归因于 CC 上负载的氮掺

杂碳纳米片进一步增强了导电性。相比于 Se@PCC, Se@NC/CC 的电位差更小, 说明其极化程度低, 这与两种电极的前三圈活化时的充放电曲线(图 6(d, e))结果相同。Se@NC/CC 极化更低主要是由于 CC 上生长的氮掺杂碳纳米片相比造孔碳布 PCC 能更有效地抑制活性物质硒的流失。

图 6(f)为两种电极的倍率性能图, 随着电流密度从 0.1C (1.0C=675 mAh·g<sup>-1</sup>)增加到 0.2C、0.5C、1.0C 和 2.0C, Se@NC/CC 阴极的比容量分别为 688、612、539、475 和 423 mAh·g<sup>-1</sup>。当电流密度恢复到 0.1C 时, Se@NC/CC 阴极的比容量恢复到 661 mAh·g<sup>-1</sup>。在相同的电流密度下, Se@PCC 阴极的比容量远低于 Se@NC/CC 阴极。尤其在 1.0C 和 2.0C 的高电流密度下, Se@PCC 阴极比容量几乎接近于 0。这些结果证明 Se@NC/CC 电极具有更优异的倍率性能。

图 7(a)给出了 Se@NC/CC 电极和 Se@PCC 电极在 0.5C 电流密度下的长循环性能。Se@NC/CC 在 0.1C 电流密度下活化三圈后的初始放电比容量为

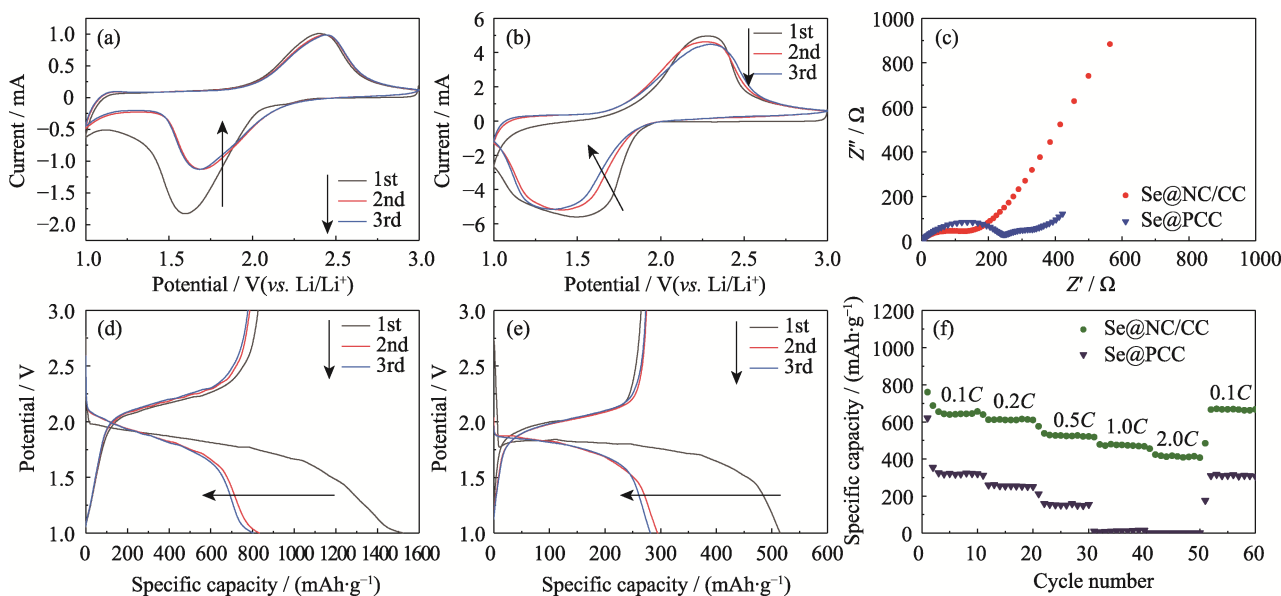


图 6 两种电极的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performances of two electrodes

(a, b) CV curves, (c) EIS profiles, (d, e) charge-discharge curves and (f) rate performance of (a, d) Se@NC/CC and (b, e) Se@PCC

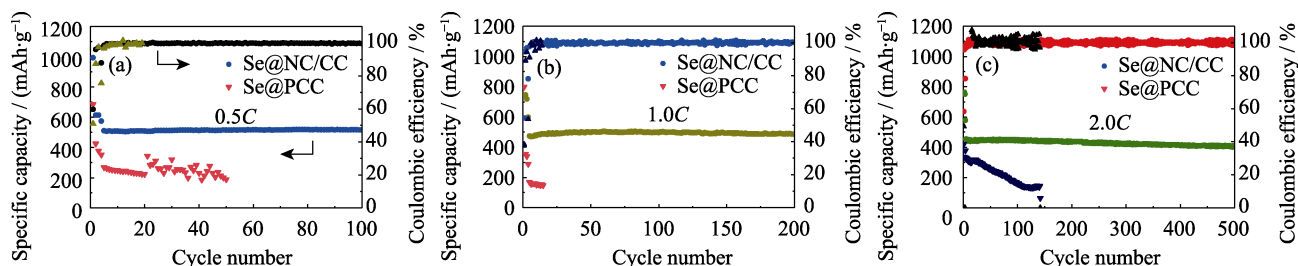


图 7 Se@NC/CC 和 Se@PCC 电极在(a) 0.5C, (b) 1.0C 和(c) 2.0C 下的循环性能

Fig. 7 Cycling performance of Se@NC/CC and Se@PCC electrodes at (a) 0.5C, (b) 1.0C and (c) 2.0C

574 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环 100 圈后比容量为 516 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率为 89%。而 Se@PCC 电极在 0.1C 电流密度下活化三圈后的初始放电比容量为 352 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环 50 圈后衰减至 189 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率仅为 53%, 比 Se@NC/CC 电极的容量低、衰减快。对比发现, Se@NC/CC 的首圈库仑效率约为 59%, Se@PCC 的首圈库仑效率约为 51%, 说明生长碳纳米片结构后 Se@NC/CC 的首圈库仑效率得到提升。图 7(b)中, Se@NC/CC 在 0.1C 电流密度下活化三圈后的初始放电比容量为 598 mAh·g<sup>-1</sup>, 在 1.0C 电流密度下循环 200 圈后比容量为 487 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率约为 81%, 而 Se@PCC 电极活化三圈后的初始放电比容量为 289 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环 20 圈后衰减至 168 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率仅为 58%。图 7(c)为两种电极材料在 2.0C 电流密度下的长循环性能。Se@NC/CC 在 0.1C 电流密度下活化三圈后的初始放电比容量为 453.3 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环 500 圈后容量保持率为 89.6%, 平均每个循环周期容量衰减为 0.02%; 而 Se@PCC 阴极容量衰减较快, 在 0.1C 电流密度下活化三圈后的初始放电比容量为 378.5 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环 140 圈后衰减至 144.6 mAh·g<sup>-1</sup>, 容量保持率仅为 38.2%。同时, Se@PCC 电极的库仑效率波动大, 很不稳定, 而 Se@NC/CC 电极的库仑效率稳定。相比于 Se@PCC 电极, Se@NC/CC 电极具有更高的容量保持率, 说明氮掺杂碳纳米片可以很好地吸附聚硒化物, 减少活性物质的损失, 从而提高了硒碳正极材料的电化学可逆性。

此外, 在 0.5C 电流密度下循环 100 圈后对 Se@NC/CC 电极进行了 SEM 测试。如图 8(a, b)所示,

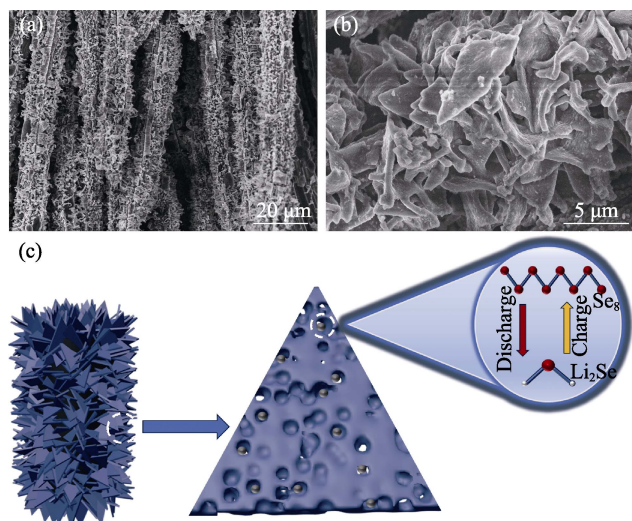


图 8 Se@NC/CC 电极循环后的 SEM 照片及机理示意图

Fig. 8 SEM images of Se@NC/CC electrode after cycling and corresponding mechanism diagram

(a) Typical SEM image of the Se@NC/CC electrode after 100 cycles at 0.5C; (b) Typical SEM enlarged image of the Se@NC/CC electrode after 100 cycles at 0.5C; (c) Microscopic mechanism of the Se@NC/CC electrode

表 1 硒碳复合材料电化学性能比较

Table 1 Comparison of electrochemical properties of selenium-carbon composites

Host material	Current density	Cycle number	Reversible capacity/(mAh·g <sup>-1</sup> )	Ref.
Se@NC/CC	0.5C	100	516	This work
	2.0C	500	406.2	
NiS <sub>2</sub> -HPC/Se	0.5C	200	533	[37]
Se@NMC-Co	0.2C	100	419	[38]
Se@S-NOHPC	0.2C	200	367	[39]
ZnCo-NC/Se	2.0C	1000	428	[40]
Ni-NC/Se	2.0C	500	301	[20]

循环后 Se@NC/CC 电极 CC 表面的氮掺杂碳纳米片未明显脱落, 二维片状形貌也基本保持原状, 表明以 CC 作为支撑材料生长氮掺杂碳纳米片可以有效抑制多硒化物的体积膨胀, 提升电极的结构稳定性。图 8(c)为 Se@NC/CC 电极的微观结构机理, 放电过程中链状 Se<sub>n</sub> 被还原成 Li<sub>2</sub>Se, 后续充电过程中 Li<sub>2</sub>Se 被氧化为链状 Se<sub>n</sub>(n≈8)<sup>[35-36]</sup>, 充放电过程中, 氮掺杂碳纳米片的多孔结构很好地缓解了体积膨胀, 提高了电极的稳定性。同时, 与之前报道的 Se/C 复合电极材料相比, Se@NC/CC 电极拥有相对优越的性能和稳定性(表 1)。

### 3 结论

本研究以 CC 为支撑材料, 在其表面生长了二维氮掺杂碳纳米片, 碳化后形成的 Se@NC/CC 作为硒宿主材料可直接用作锂硒电池的阴极, 无需黏结剂和其他辅助材料, 简化了电池组装过程。与没有生长多孔碳纳米片的 Se@PCC 电极相比, Se@NC/CC 电极中氮掺杂碳纳米片中丰富的微孔结构能有效缓解反应过程中的体积膨胀, 掺杂 N 原子也有助于吸附反应过程中的 Li<sub>2</sub>Se, 减少活性物质损失。特别是形成的 Se-C 键也有效抑制了穿梭效应和硒活性物质的损失。研究表明, Se@NC/CC 电极表现出优异的电化学性能, 其在 0.5C 电流密度下的初始放电比容量为 574.0 mAh·g<sup>-1</sup>, 展现出高初始放电比容量; 电流密度为 2.0C 时, 初始放电比容量为 453.3 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环 500 圈后仍然具有 406.2 mAh·g<sup>-1</sup> 的高容量; 同时也表现出了良好的倍率性能。本研究以 CC 为基体制备的硒宿主复合柔性电极为进一步研究柔性锂硒电池及其应用提供了重要途径。

### 参考文献:

[1] POMERANTSEVA E, BONACCORSO F, FENG X, *et al.* Energy



- storage: the future enabled by nanomaterials. *Science*, 2019, **366**(6468): eaan8285.
- [2] CANO Z P, BANHAM D, YE S, *et al.* Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. *Nature energy*, 2018, **3**(4): 279.
  - [3] SUN C, LIAO X, XIA F, *et al.* High-voltage cycling induced thermal vulnerability in LiCoO<sub>2</sub> cathode: cation loss and oxygen release driven by oxygen vacancy migration. *ACS Nano*, 2020, **14**(5): 6181.
  - [4] SU N N, HAN J R, GUO Y H, *et al.* ZIF-8-derived three-dimensional silicon-carbon network composite for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(9): 1016.
  - [5] WANG X L, ZHOU N, TIAN Y W, *et al.* SnS<sub>2</sub>/ZIF-8 derived two-dimensional porous nitrogen-doped carbon nanosheets for lithium-sulfur batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(8): 938.
  - [6] SERVICE R F. Lithium-sulfur batteries poised for leap. *Science*, 2018, **359**(6380): 1080.
  - [7] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, *et al.* Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 2012, **11**(1): 19.
  - [8] QIU W, HUANG X L, WANG Y, *et al.* Design strategies of performance-enhanced Se cathodes for Li-Se batteries and beyond. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, **76**: 528.
  - [9] LU C, ZHANG W, FANG R, *et al.* Facile and efficient synthesis of Li<sub>2</sub>Se particles towards high-areal capacity Li<sub>2</sub>Se cathode for advanced Li-Se battery. *Sustainable Materials and Technologies*, 2021, **29**: e00288.
  - [10] HU X, LI J, ZHONG G, *et al.* Hierarchical multicavity nitrogen-doped carbon nanospheres as efficient polyselenide reservoir for fast and long-life sodium-selenium batteries. *Small*, 2020, **16**(48): 2005534.
  - [11] DONG W D, LI C F, LI H Y, *et al.* The chain-mail Co@C electrocatalyst accelerating one-step solid-phase redox for advanced Li-Se batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(14): 8059.
  - [12] FENG N, XIANG K, XIAO L, *et al.* Se/CNTs microspheres as improved performance for cathodes in Li-Se batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **786**: 537.
  - [13] LI Z, ZHANG J, WU H B, *et al.* An improved Li-SeS<sub>2</sub> battery with high energy density and long cycle life. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(15): 1700281.
  - [14] GUO J, WANG Q, QI C, *et al.* One-step microwave synthesized core-shell structured selenium@carbon spheres as cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Chemical Communications*, 2016, **52**(32): 5613.
  - [15] LI J, SONG J, LUO L, *et al.* Synergy of MXene with Se infiltrated porous N-doped carbon nanofibers as Janus electrodes for high-performance sodium/lithium-selenium batteries. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(32): 2200894.
  - [16] ZHAO X, JIANG L, MA C, *et al.* The synergistic effects of nanoporous fiber TiO<sub>2</sub> and nickel foam interlayer for ultra-stable performance in lithium-selenium batteries. *Journal of Power Sources*, 2021, **490**: 229534.
  - [17] WANG J, MA Q, SUN S, *et al.* Highly aligned lithiophilic electrospun nanofiber membrane for the multiscale suppression of Li dendrite growth. *Science*, 2022, **2**(6): 655.
  - [18] LUO R, ZHANG Z, ZHANG J, *et al.* Bimetal CoNi active sites on mesoporous carbon nanosheets to kinetically boost lithium-sulfur batteries. *Small*, 2021, **17**(23): 2100414.
  - [19] JIN W W, LI H J, ZOU J Z, *et al.* Metal organic framework-derived carbon nanosheets with fish-scale surface morphology as cathode materials for lithium-selenium batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **820**: 153084.
  - [20] GAO F, YUE X A, XU X Y, *et al.* A N/Co co-doped three-dimensional porous carbon as cathode host for advanced lithium-selenium batteries. *Rare Metals*, 2023, **42**: 2670.
  - [21] LI J, JIANG J, ZHOU Y, *et al.* Nickel single-atom catalysts on porous carbon nanosheets for high-performance lithium-selenium batteries. *Energy*, 2023, **285**: 129434.
  - [22] HUANG Y, WANG Y, ZHANG X, *et al.* N-doped carbon@nanoplate-assembled MoS<sub>2</sub> hierarchical microspheres as anode material for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 2019, **243**: 84.
  - [23] ELLIS B L, KNAUTH P, DIENIZIAN T. Three-dimensional self-supported metal oxides for advanced energy storage. *Advanced Materials*, 2014, **26**(21): 3368.
  - [24] ZHOU X, DAI Z, LIU S, *et al.* Ultra-uniform SnO<sub>2</sub>/carbon nanohybrids toward advanced lithium-ion battery anodes. *Advanced Materials*, 2014, **26**(23): 3943.
  - [25] ZHOU M, DONG W, XU A, *et al.* Surface iodine modification inducing robust CEI enables ultra-stable Li-Se batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **455**: 140803.
  - [26] WANG Z, RUAN Z, NG W S, *et al.* Integrating a triboelectric nanogenerator and a zinc-ion battery on a designed flexible 3D spacer fabric. *Small Methods*, 2018, **2**(10): 1800150.
  - [27] YANG Z, ZHU K, DONG Z, *et al.* Stabilization of Li-Se batteries by wearing PAN protective clothing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(43): 40069.
  - [28] WANG Z, SHEN J, LIU J, *et al.* Self-supported and flexible sulfur cathode enabled via synergistic confinement for high-energy-density lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials*, 2019, **31**(33): 1902228.
  - [29] LI H Y, LI C, WANG Y Y, *et al.* Pore structure unveiling effect to boost lithium-selenium batteries: selenium confined in hierarchically porous carbon derived from aluminum based MOFs. *Chemical Synthesis*, 2023, **3**(3): 30.
  - [30] LI H Y, LI C, WANG Y Y, *et al.* Selenium confined in ZIF-8 derived porous carbon@MWCNTs 3D networks: tailoring reaction kinetics for high performance lithium-selenium batteries. *Chemical Synthesis*, 2022, **2**(2): 8.
  - [31] SONG J P, WU L, DONG W D, *et al.* MOF-derived nitrogen-doped core-shell hierarchical porous carbon confining selenium for advanced lithium-selenium batteries. *Nanoscale*, 2019, **11**(14): 6970.
  - [32] SHA L, GAO P, REN X, *et al.* A self-repairing cathode material for lithium-selenium batteries: Se-C chemically bonded selenium-graphene composite. *Chemistry – A European Journal*, 2018, **24**(9): 2151.
  - [33] WANG X, TAN Y, LIU Z, *et al.* New insight into the confinement effect of microporous carbon in Li/Se battery chemistry: a cathode with enhanced conductivity. *Small*, 2020, **16**(17): 2000266.
  - [34] YANG J, GAO H, MA D, *et al.* High-performance Li-Se battery cathode based on CoSe<sub>2</sub>-porous carbon composites. *Electrochimica Acta*, 2018, **264**: 341.
  - [35] MUKKABLA R, DESHAGANI S, MEDURI P, *et al.* Selenium/graphite platelet nanofiber composite for durable Li-Se batteries. *ACS Energy Letters*, 2017, **2**(6): 1288.
  - [36] SUN J M, DU Z Z, LIU Y H, *et al.* State-of-the-art and future challenges in high energy lithium-selenium batteries. *Advanced Materials*, 2021, **33**(10): 36.
  - [37] LI J, YAN D, WANG Y, *et al.* NiS<sub>2</sub> nanoparticles decorated hierarchical porous carbon for high-performance lithium-selenium batteries. *Electrochimica Acta*, 2023, **472**: 143422.
  - [38] LU B, LI Y M, LIU S F, *et al.* Cobalt nanoparticles inlaid N-doped mesoporous carbon microspheres for high performance lithium-selenium battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, **947**: 117799.
  - [39] LI H, DONG W, LI C, *et al.* Boosting reaction kinetics and shuttle effect suppression by single crystal MOF-derived N-doped ordered hierarchically porous carbon for high performance Li-Se battery. *Science China Materials*, 2022, **65**(11): 2975.
  - [40] ZHOU Q, QI X, ZHOU Y, *et al.* Zinc-cobalt-bimetallic catalyst on three-dimensional ordered nitrogen-doped porous carbon for high-performance lithium-selenium batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **942**: 168944.