

二维互连碳纳米笼的制备与 锌-碘电池应用

焦鑫^{1,2*}, 任超^{1,2}, 孙燕^{1,2}, 田园园^{1,2}, 赵翼峰³, 官宗帅⁴

(1.山西工学院材料工程学院, 山西朔州 036000;

2.山西工学院新能源与环境材料朔州市重点实验室, 山西朔州 036000;

3.中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 4.天津理工大学材料科学与工程学院, 天津 300384)

摘要:以氧化石墨烯为原材料,通过引入 Fe-Ni 合金催化剂,在高温催化石墨化作用下制备了二维互连碳纳米笼。通过透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)和拉曼光谱对其结构与成分进行分析,结果表明二维互连碳纳米笼具有丰富的空腔和缺陷结构,并掺杂了少许 N 原子。通过吸附碘作为正极组装锌-碘电池,利用循环伏安法对其电化学动力学研究表明,电池材料呈现出快速电化学响应特征,在 20 mV/s 的扫速下,其表面电化学反应过程贡献的电荷占比高达 67.0%。充放电测试显示其在 2 mA/g 的电流密度下具有约 185.8 mAh/g 的比容量。二维互连碳纳米笼材料在锌-碘电池方面具有良好的应用效果。

关键词:催化石墨化;二维互连碳纳米笼;电化学动力学;锌-碘电池

中图分类号:TM912

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)09-0151-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.027

Preparation of two-dimensional interconnected carbon nanocages and its application in zinc-iodine batteries

JIAO Xin^{1,2*}, REN Chao^{1,2}, SUN Yan^{1,2}, TIAN Yuan-yuan^{1,2}, ZHAO Yi-feng³, GONG Zong-shuai⁴

(1.School of Materials Engineering, Shanxi College of Technology, Shuozhou 036000, China; 2.Shuozhou Key Laboratory of New Energy and Environmental Materials, Shanxi College of Technology, Shuozhou 036000, China;

3.Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

4.School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract: Two-dimensional interconnected carbon nanocages are synthesized via high-temperature catalytic graphitization using graphene oxide as the precursor and Fe-Ni alloy as the catalyst. Structural and compositional analysis conducted by TEM, XRD, XPS, and Raman spectroscopy reveals that the 2D-interconnected carbon nanocages possess abundant cavities, defect-rich architectures, and trace doped nitrogen atoms. As the 2D-interconnected carbon nanocages are employed as iodine host materials to fabricate zinc-iodine batteries, electrochemical kinetics evaluated by cyclic voltammetry demonstrates rapid charge-transfer characteristics, with a surface-controlled charge contribution of 67.0% at a scan rate of 20 mV/s. It is indicated through galvanostatic charge/discharge tests that the material exhibits a specific capacity of about 185.8 mAh/g at a current density of 2 mA/g. The prepared 2D-interconnected carbon nanocages demonstrate a promising potential as an advanced cathode host material for high-performance zinc-iodine batteries.

Key words: catalyzing graphitization; 2D-interconnected carbon nanocages; electrochemical kinetics; zinc-iodine batteries

近年来,人类对于能源的可持续利用以及环境的综合保护意识不断增强,旨在应对能源枯竭与环境污染等全球性严峻挑战。随着“双碳”目标的提出,新能源与低碳电池储能技术被认为是解决这些问题的关键路径之一,开发具备一定安全性与对环境友好的储能技术至关重要^[1-3]。锌的提炼工艺成熟,而碘是海水中大量存在的物质,因此,锌-碘二次电池体系由于原材料在地球中储量丰富,使其在

规模化储能领域具备应用优势^[4]。

然而,由于碘单质的导电性较差、碘化物的穿梭效应、化学反应的动力学缓慢等问题,使锌-碘二次电池难以实现大量工业化使用^[5-6]。近年来,锌-碘二次电池的开发主要集中在正极材料方面,研究者一直努力寻找良好的碘的载体材料,以求改善碘离子的穿梭效应、能量密度低、反应动力学缓慢等问题,实现高比容量、长寿命电池的设计^[7-10]。对材料

收稿日期:2025-05-27;修回日期:2025-07-06

基金项目:山西省基础研究计划(自由探索类)项目(202403021222353);山西省高等学校科研创新项目(2024L444);山西工学院高层次人才科研启动项目(013013,013017)

作者简介:焦鑫(1993-),男,博士,讲师,研究方向为电化学储能与电致变色材料,通讯联系人,jiaox1005@163.com。

的研究主要集中在各种碳材料、配位材料和导电聚合物等方面^[11-13]。

纳米多孔碳材料由于具有高比表面积、良好导电性、孔结构可设计以及低成本等优势引起了研究者的持续关注^[14-15]。特别是针对锌-碘二次电池改善电动力学的需求,在制备过程中通过控制工艺参数获得具备良好载碘能力、多孔且高导电性的载体材料具有现实意义^[5,16]。

为了进一步开发锌-碘电池正极新型载体材料,本文制备了一种二维互连碳纳米笼材料,在热处理过程中通过引入合金催化剂使碳材料产生空腔结构,很好的满足了电池正极碘的负载要求。研究旨在对二维互连碳纳米笼材料的微观结构和成分进行系统的分析和表征,并验证其作为正极碘载体材料在锌-碘电池方面的应用可行性。

1 材料与试剂

1.1 材料

六水合三氯化铁(99%),六水合氯化镍(99.9%),碘($\geq 99.8\%$),均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硫酸锌(99.9%),上海麦克林生化科技有限公司;氧化石墨烯,羧甲基纤维素,丁苯橡胶乳液,均购自东莞市科路得新能源科技有限公司;无水乙醇($\geq 99.7\%$),天津市风船化学试剂科技有限公司;高纯钛片(厚度 0.02 mm, 99.99%),高纯锌片(99.999%),奥硕金属材料有限公司;氢气(99.99%),氩气(99.99%),高纯氩气(99.999%),唯达焊割设备有限公司。

1.2 仪器

超声波清洗机(KQ-800DE),昆山市超声仪器有限公司;加热磁力搅拌器(SP-H550-Pro),合肥科晶材料技术有限公司;真空干燥箱(DZF-6050),上海一恒科学仪器有限公司;管式炉(OTF-1200X),合肥科晶材料技术有限公司;透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 Spirit),美国 FEI 公司;X 射线衍射分析仪(XRD, MiniFlex600),日本理学(Rigaku)电机株式会社;比表面及孔径分析仪(V-sorb 2800TP),国仪量子技术股份有限公司;激光散射拉曼光谱仪(HORIBA EVOLUTION),HORIBA 科学仪器事业部;X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB Xi+),美国赛默飞世尔科技公司;蓝电电池测试系统(CT3002A, LANHE),武汉市蓝电电子有限公司;电化学工作站(CHI760E),上海辰华仪器有限公司。

2 实验方法

2.1 二维互连碳纳米笼及电极的制备

制备流程如图 1 所示,在 100 mL 的氧化石墨烯的乙醇分散液(浓度为 3 mg/mL)中加入 0.05 mol/L 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 0.05 mol/L 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 搅拌至溶解,搅拌速度为 500 r/min。加热温度为 70℃,持续搅拌 14 h,至乙醇挥发完全,获得深褐色粉末样品。将上述样品转移至管式炉中,在氩气保护下加热至 450℃,通入 H_2 还原 10 min,被还原出 Fe-Ni 纳米颗粒,随后升温至 650℃,通入 NH_3 热处理 2 h。样品缓慢冷却至室温,使用浓度为 6 mol/L 的盐酸刻蚀样品,随后用去离子水清洗样品至中性,并在 80℃ 真空环境下干燥 6 h 获得二维互连碳纳米笼材料。

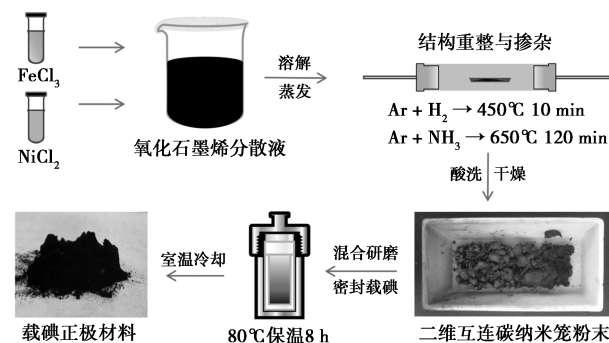


图 1 二维互连碳纳米笼材料及载碘正极材料的制备流程图

在 500 mg 的二维互连碳纳米笼中加入 1.5 g 的单质碘,研磨混合均匀,转移至 25 mL 的高压反应釜中,在 70℃ 下加热 12 h。随后将样品转移至培养皿中,平铺展开,真空加热 60℃ 保温 1 h 以去除表面过量的碘。

将上述载有碘的二维互连碳纳米笼作为基础材料,羧甲基纤维素为粘结剂,丁苯橡胶乳液为沉淀剂,在超纯水中以 17:2:1 的质量比混合形成浆料,涂覆在厚度为 0.02 mm 的高纯钛片上,在 60℃ 下干燥获得电极片。

2.2 材料结构与成分分析

使用 TEM 观察二维互连碳纳米笼的结构形貌、XRD 表征样品的石墨化区结构信息、比表面及孔径分析仪结合内置的 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 方法测试样品的比表面积、激光散射拉曼光谱仪分析其结构缺陷信息、XPS 分析样品表面元素组成及价态、蓝电电池测试系统分析锌-碘电池的充放电性能。

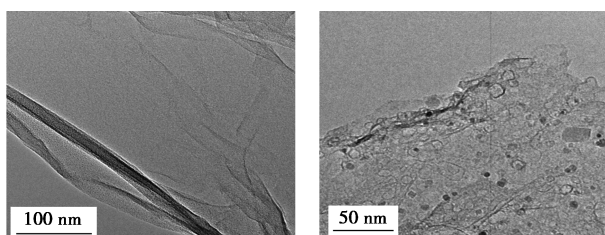
2.3 电化学性能测试

材料的电化学性能通过组装 CR2032 纽扣式电池使用电化学工作站进行测试。组装电池时载有碘的二维互连碳纳米笼作为正极,高纯锌片作为负极,1 mol/L 的 ZnSO_4 水溶液为电解液,玻璃纤维膜用作隔膜。

3 结果与分析

3.1 二维互连碳纳米笼的形貌分析

图 2(a) 展示了初始氧化石墨烯的 TEM 照片,其表面呈现较为光滑的形貌,并由于表面含有大量含氧官能团破坏了石墨烯原本的 sp^2 杂化结构使其带有一定的褶皱。通过在其表面负载 Fe-Ni 催化剂进行热处理后,如图 2(b) 所示,在石墨烯二维片状的结构表面生成了大量的中空球状碳纳米笼结构。这是由于 Fe-Ni 合金催化剂在高温环境下对附近含碳区域的催化石墨化作用所致^[17]。这些呈现二维互连结构的中空碳纳米笼有望作为理想的载体材料,装载碘单质形成稳定的电极材料。



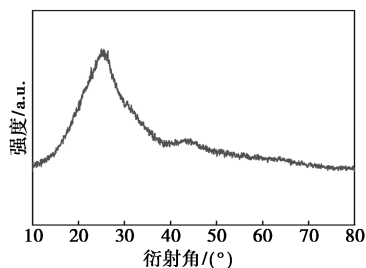
(a) 初始氧化石墨烯

(b) 二维互连碳纳米笼

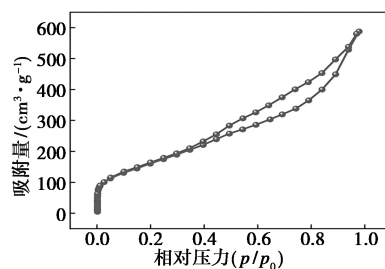
图 2 样品的 TEM 照片

3.2 结构分析

图 3(a) 中的 XRD 衍射曲线展示了二维互连碳纳米笼在 $2\theta = 26^\circ$ 处显示出明显的宽衍射峰,对应了碳材料石墨化结构的 (002) 晶面。说明在通过催化石墨化作用在石墨烯表面形成的大量中空碳纳米笼具有一定的石墨化微区域。石墨化区域的存在有利于电子的运输,可以一定程度上改善电极材料的导电性。通过图 3(b) 的 BET 比表面及孔径分析测试可知获得的二维互连碳纳米笼材料的比表面积



(a) XRD 衍射曲线

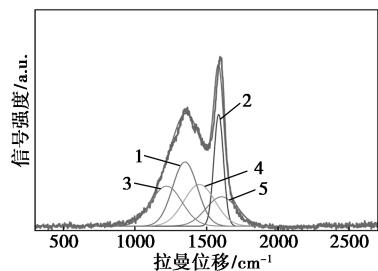


(b) BET 测试结果

为 $534.5 \text{ m}^2/\text{g}$,为后续碘的吸附提供了充分的活性位点。

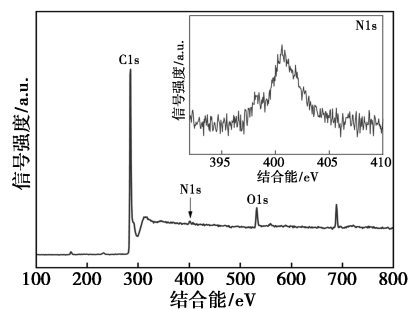
如图 4(a) 所示,利用拉曼光谱进一步研究了二维互连碳纳米笼的精细结构特征。样品的拉曼光谱信号可以分解为 5 个拟合峰信号^[17]。位于 1350 cm^{-1} 处的 D 带是由结构缺陷和 sp^3 杂化碳引起的,位于 1580 cm^{-1} 处的 G 带对应于 sp^2 杂化的石墨碳。位于 1620 cm^{-1} 处的 D'带和 1490 cm^{-1} 处的 D''带是由于石墨烯片层堆叠无序造成的 D 带展宽。而 1220 cm^{-1} 处的 I 带可归因于杂质或杂原子,这与石墨烯表面残留的官能团和结构中残余氧原子有关。通常用 D 带和 G 带的强度比 (I_D/I_G) 来表示碳结构中的缺陷程度。其中,二维互连碳纳米笼的 I_D/I_G 值为 1.59,表明形成的碳层结构中含有大量缺陷。丰富的缺陷结构为离子传输提供快速通道,改善电化学动力学,提升材料的电化学活性。

图 4(b) 展示了 XPS 测试结果,在全谱中除 C



1—D 带;2—G 带;3—I 带;4—D'带;5—D''带

(a) 拉曼光谱测试曲线



(b) XPS 谱图

图 4 二维互连碳纳米笼的缺陷与成分分析

元素以外出现了 O 和 N 的信号,所含原子百分比分别为 4.43% 和 1.00%。说明 650°C 的热处理过程保留了少量的含氧官能团,并且在通入 NH₃ 的环境下引入了 N 掺杂结构。存在少量 O 和 N 杂原子对材料的润湿性和局域导电性的改善有潜在作用。

3.3 电化学性能分析

以载碘后的二维互连碳纳米笼为正极材料,通过图 5 所示的制浆与涂覆过程,获得了电池极片,材料表现出良好的成膜性。进一步以高纯 Zn 箔为负极材料,在商用 CR2032 不锈钢电池壳中组装了锌-碘二次电池以备测试。内部填充 1 mol/L 的 ZnSO₄ 水溶液作为电解质,以此激活锌-碘二次电池的电化学活性。图 6 展示了锌-碘二次电池的循环伏安(CV)测试曲线,其中在 1.32 V 和 1.12 V 出现了一对明显的氧化/还原峰。对应了金属锌被氧化成锌离子进入电解质,同时正极处于 0 价的碘被还原成碘离子,实现了电能与化学能之间的转换^[18]。电池放电为上述过程的逆反应。在不同扫描速度下,电池均展示出显著的氧化还原峰信号,并表现出良好的电化学可逆性。

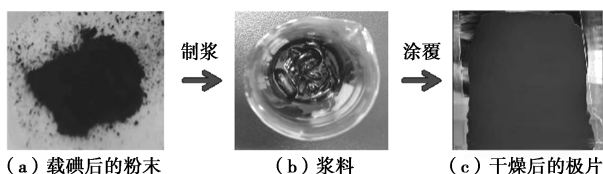
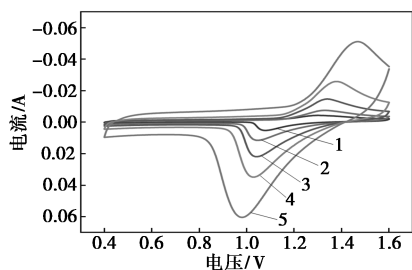


图 5 锌-碘电池极片制作过程的样品状态

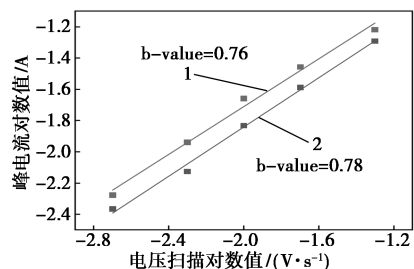


1—2 mV/s; 2—5 mV/s; 3—10 mV/s; 4—20 mV/s; 5—50 mV/s

图 6 锌-碘电池在不同电压扫描速度下的循环伏安测试结果

通常在不同扫描速度的 CV 曲线中,响应电流 I 与扫描速率 v 之间遵从 $I = av^b$ 的幂律关系,可以通过分析 b 值来揭示二维互连碳纳米笼构建的锌-碘电池的电化学反应动力学。 $b = 0.5$ 时为半无限扩散控制的电化学过程, $b = 1$ 时为表面电容控制的电化学过程^[19]。如图 7 所示,根据循环伏安测试结果,计算得到电池反应充电过程和放电过程的 b 值分别为 0.78 和 0.76,介于 0.5~1 之间,表明该

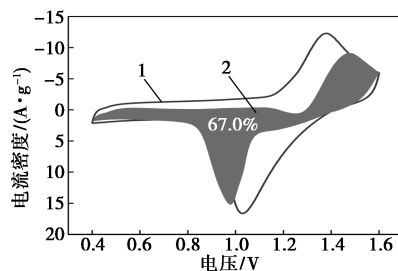
锌-碘电池的电化学反应过程是由表面电容控制过程所主导,具备较为快速的电化学反应动力学特征。



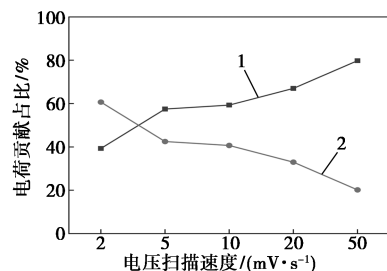
1—放电过程的峰电流与电压扫速的线性关系;
2—充电过程的峰电流与电压扫速的线性关系

图 7 峰电流(对数值)与电压扫速(对数值)的对应线性关系

如图 8(a) 所示,CV 响应电流可被区分为两个不同的电化学过程的贡献^[20-21],即与双电层电容和表面法拉第反应有关的表面电化学控制过程(红色区域),和与电解液离子作用于材料深层引发电化学反应有关的扩散控制过程。图 8(b) 展示了在不同扫描速度下对应的电化学反应动力学特征。当扫描速度低于 5 mV/s 时,扩散控制过程的电荷贡献占据主导,能引起深层材料参与与电化学过程,表现出更高容量。当扫描速度高于 5 mV/s 时,对应了快速的充放电情况,其表面电化学过程的电荷贡献占据主导作用,证实其能够耐受较快的充放电速度。此外,借助图 9 所示的恒流充放电过程对锌-碘电池的储

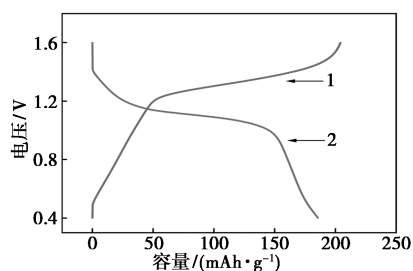


1—总电流; 2—表面电化学控制过程
(a) 扫速 20 mV/s 下的电荷贡献占比



1—表面电化学控制过程; 2—扩散控制过程
(b) 电荷贡献占比与扫描速度的关系

图 8 电荷贡献占比的计算和储能动力学分析



1—充电曲线;2—放电曲线

图9 锌-碘电池的充放电测试

能容量进行了评估,在 2 mA/g 的充放电电流下,其表现出 185.8 mAh/g 的质量比容量,具有良好的储能性能。

4 结论

本研究采用催化石墨化策略制备了二维互连碳纳米笼材料,并测试了其电化学储能性能。结构表征表明在 Fe-Ni 合金催化剂作用下,使氧化石墨烯原本光滑的表面形成了大量中空碳纳米笼结构。其具有石墨化微区和大量缺陷结构,该结构特征同时有利于电化学反应的传质与传荷过程。将其作为碘的载体材料用于构建锌-碘二次电池,在电化学测试中展示出较高的电化学活性和可逆性,其表面过程所主导的电化学反应动力学特征使其表现出良好的储能性能。充放电测试结果表明,由二维互连碳纳米笼构建的锌碘二次电池在电流密度为 2 mA/g 的充放电测试中具有高达 185.8 mAh/g 的比容量,具有良好的应用潜力,该研究为高比容量锌-碘电池的载体材料设计提供了新思路。

参考文献

- [1] Bai Z, Wang G, Liu H, *et al.* Advancements in aqueous zinc-iodine batteries: A review [J]. *Chemical Science*, 2024, 15 (9): 3071–3092.
- [2] Ding J, Han J, Ji D, *et al.* Tungsten-regulated metal-phase vanadium dioxide (M) for high-performance aqueous zinc-iodine batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 647: 237337.
- [3] 徐宏宾.绿色化学在新能源电池中的应用[J].*现代工业经济和信息化*, 2014, 4(13): 26–27.
- [4] Bai C, Cai F, Wang L, *et al.* A sustainable aqueous Zn-I₂ battery [J]. *Nano Research*, 2018, 11(7): 3548–3554.
- [5] 江和栋,孙玲玲,朱宏林,等.水系锌碘电池穿梭效应的改进策略研究进展[J].*硅酸盐学报*, 2023, 51(1): 235–247.
- [6] Wen H, Wen H, Sun Y, *et al.* The frontiers of aqueous zinc-iodine batteries: A comprehensive review on mechanisms, optimization, and industrial prospects [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025. DOI: 10.1002/adfm.202500323.
- [7] Zhang R, Hong C, Yu C, *et al.* Multifunctional alternating copolymer nanoflower iodine hosts for long-term zinc-iodine batteries [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2025, 31: e202500763.
- [8] Li Y, Guo X, Wang S, *et al.* Nano/micro metal-organic framework-derived porous carbon with rich nitrogen sites as efficient iodine hosts for aqueous zinc-iodine batteries [J]. *Advanced Science*, 2025. DOI: 10.1002/advs.202502563.
- [9] Hou Y, Wei L, Sun N, *et al.* Mesoporous dominated porous carbon with high nitrogen and phosphorus doping levels toward high area capacity zinc-iodine batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 120: 116495.
- [10] 马连波,郑雨爽,李莉媛.锌碘电池中碘载体材料的研究进展[J].*安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2024, 41(2): 118–134.
- [11] Hu X, Huang T, Wang M, *et al.* Regulating triazine number in covalent organic frameworks modified separator to achieve high-energy-density performance in aqueous zinc-iodine batteries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 695: 137783.
- [12] 侯家刚,薛子龙,马文庆,等.锌碘电池碘正极研究进展[J].*聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(6): 1–9.
- [13] Zeng X, Meng X, Jiang W, *et al.* Anchoring polyiodide to conductive polymers as cathode for high-performance aqueous zinc-iodine batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(38): 14280–14285.
- [14] 宫宗帅.高性能水系锌-碘二次电池的构建及其性能研究[D].天津:天津理工大学, 2023.
- [15] 张建会,田鑫,潘雪雪.纳米多孔碳微观结构对其电化学性质的影响探究[J].*分子科学学报*, 2023, 39(5): 404–412.
- [16] Li M, Wu J, Li H, *et al.* Suppressing the shuttle effect of aqueous zinc-iodine batteries: Progress and prospects [J]. *Materials*, 2024, 17(7): 1646.
- [17] Jiao X, Li B, Wang J, *et al.* Size-controllable synthesis of covalently interconnected few-shelled Fe₃O₄ @ onion-like carbons for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *Carbon*, 2023, 203: 261–272.
- [18] Gong Z, Song C, Bai C, *et al.* Anchoring high-mass iodine to nanoporous carbon with large-volume micropores and rich pyridine-N sites for high-energy-density and long-life Zn-I₂ aqueous battery [J]. *Science China Materials*, 2023, 66: 556–566.
- [19] 鲁杰,杜娴,师玉璞,等.高稳定水系锌离子电池 PANI 包覆钒化合物阴极材料[J].*储能科学与技术*, 2025, 14(1): 42–53.
- [20] Gao Y, Gao S, Pang X, *et al.* Enhanced redox kinetics of iodine electrocatalyzed by cobalt (II) phthalocyanine for high-performance zinc-iodine battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 464: 142923.
- [21] Fleischmann S, Mitchell J B, Wang R, *et al.* Pseudocapacitance: From fundamental understanding to high power energy storage materials [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6738–6782. ■