

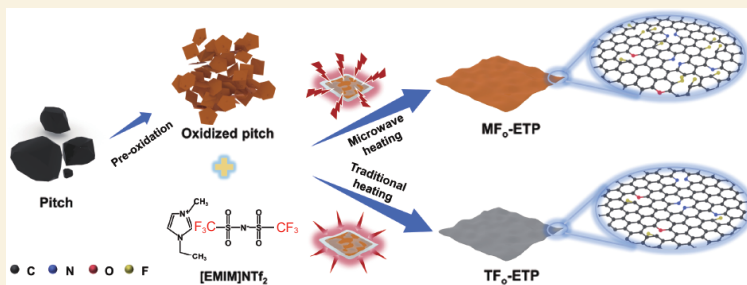


# 氟掺杂两亲性碳纳米片的微波强化制备及其锂金属电池性能

肖 剑\*, 赵雅蓉, 皇莹莹, 于海燕, 王家乐, 颜稟吉, 李蒙蒙, 曹景沛, 赵云鹏\*

(中国矿业大学 化工学院 炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室, 江苏 徐州, 221116)

**摘要:** 氟原子具有最高电负性, 其电子可通过重构碳  $\pi$  共轭体系调控炭材料的本征反应活性, 在储能体系中具有巨大应用潜力。然而, 较高氟掺杂量总伴随着材料表面极性及与电解液浸润性的减小, 限制了此类材料的广泛应用。本工作以乙烯焦油沥青为碳源, 通过新型微波协同离子液体强化制备技术, 在 20 min 内实现了



兼具含较高氟含量 (6.10%, 原子百分数) 和两亲性碳纳米片的构筑。微波处理过程中, 离子液体充当热源, 通过吸收微波能诱导体系的快速加热 ( $\sim 100\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ), 从而实现材料的高效合成。同时, 两亲性的碳纳米片可有效改善材料与电解液的浸润性, 且其上的共价 C—F 键可与锂反应生成富含 LiF 的固体电解质界面膜, 从而有效促进锂均匀沉积, 抑制锂枝晶和死锂的产生。基于该材料所组装的锂金属电池呈现出高库伦效率保持率 (1200 次循环后,  $\geq 98.9\%$ )、超长循环寿命 (3400 h,  $1\text{ mA cm}^{-2}$ ) 和优异的全电池性能。该工作为新型氟掺杂炭材料的合成和应用提供了新途径和新思路。

**关键词:** 氟掺杂; 两亲性碳; 微波; 离子液体; 锂金属负极

中图分类号: 127.1<sup>+1</sup>

文献标识码: A

## 1 前言

以金属锂直接作为负极的锂金属电池具有低质量密度 ( $0.534\text{ g cm}^{-3}$ )、低氧化还原电位 ( $-3.04\text{ V vs. 标准氢电极}$ ) 和高理论比容量 ( $3860\text{ mAh g}^{-1}$ ) 等特点<sup>[1-3]</sup>, 有望改善现阶段商业化电池能量密度低的问题。然而, 锂金属在充放电过程中易产生“死锂”和锂枝晶, 造成不可逆的容量损失和短路的风险, 限制了锂金属电池的大规模商业化应用<sup>[3-4]</sup>。碳的质量密度低 ( $1.8\text{ g cm}^{-3}$ ), 所形成的炭材料稳定锂负极时, 有利于实现锂金属电池高的质量能量密度, 被认为是最具应用潜力的轻质材料。

大多数炭材料主要由  $\text{sp}^2$  杂化碳形成的六元环网络组成,  $\pi$  电子高度离域、结构稳定、化学活性较低。氟 (F) 元素具有最高的电负性, 其孤对电子可通过重构碳  $\pi$  共轭体系, 改善  $\text{sp}^2$  碳的电子结构和极性, 为材料提供额外活性位点和更高的电解质离子捕获能力, 在电化学领域具有广泛应用<sup>[5-6]</sup>。然而, 常规氟掺杂炭材料存在掺杂难度高、掺杂含量低和氟物种分布混乱等问题<sup>[6-7]</sup>, 造成反应界面失配和荷质运输失衡, 难以高效抑制锂枝晶, 导致锂金属电池安全性差、循环寿命短, 阻碍了其商业化进

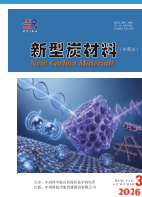
程。同时, 作为乙烯裂解过程中的副产物, 我国乙烯焦油年产量约  $3.0 \times 10^9\text{ kg}$ , 从中提取的乙烯焦油沥青 (ETP) 是一种优质的碳源。因此, 迫切需要以 ETP 为前驱体, 开发可行的策略来实现兼具较高 F 含量和特定氟物种先进炭材料的构筑。

锂金属电池体系中, 充放电过程一般涉及电极和电解液之间的多相反应, 包括质量传递、电荷传递以及相转变等过程<sup>[8-9]</sup>。在此过程中, 电极、隔膜和电解液之间多相界面处的润湿性对电化学过程中的传质均匀性和传质速率具有重要影响, 从而决定锂金属电池的反应动力学和循环稳定性。其中, 炭材料的两亲性表现为材料表面既能与水分子有一定的亲和作用, 又能与油性分子有一定的亲和性, 从而有望改善多相界面处的润湿性, 提升离子扩散速率及界面适应性<sup>[10-11]</sup>。然而, 氟掺杂炭材料中的 C—F 键较为稳定, 使得材料表面极性较小<sup>[12-13]</sup>,

收稿日期: 2025-10-25

修回日期: 2026-03-25

接收日期: 2026-03-25



不利于形成理想的润湿性界面。因此,如何在保持炭材料氟化特性优势的同时,兼具两亲性的表面微域仍具有一定的挑战。

基于此,本文提出了一种微波协同离子液体强化制备策略,以ETP为前驱体,通过引入1-乙基-3-甲基咪唑啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺(EMTS)离子液体,结合微波处理制备出对水和油接触角均 $\leq 10^\circ$ 的氟掺杂碳纳米片。该材料显示出两亲性特性,可显著改善隔膜与电解液的浸润性。同时,两亲性碳中保留的F元素(6.1%,原子百分数)有助于形成富含LiF的固体电解质界面(SEI)膜,抑制锂枝晶和死锂的生成。电化学测试表明,所组装的半电池在 $1 \text{ mA cm}^{-2}$ 下循环1200圈后库伦效率(CE)仍可高达98.9%。同时,所组装的对称电池能仅以20 mV过电势稳定运行3400 h。此外,基于该材料所组装的全电池在2 C下经2200次循环后容量保持率为72%,具有商业化应用潜力。

## 2 实验

### 2.1 材料制备

#### 2.1.1 O-ETP的制备

浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、浓 $\text{HNO}_3$ 、NaOH、浓HCl、无水乙醇,分析纯,购买于科密欧化学试剂有限公司。ETP由山东兆邦化工提供,软化点为 $225^\circ\text{C}$ 。EMTS购买于江苏艾康生物医药有限公司,纯度98%。羧甲基纤维素钠(CMC)、聚丙烯(PP, Celgard 2400)隔膜、锂片、磷酸铁锂(LFP)、炭黑、涂炭铝箔,电池级,由科路得提供。电解液由苏州多多化学科技有限公司提供。

将5 g的ETP溶于140 mL浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和60 mL浓 $\text{HNO}_3$ 组成的混合酸中,搅拌20 min后于 $80^\circ\text{C}$ 油浴中反应3 h。冷却后,混合物倒入800 mL冰水稀释,搅拌12 h后抽滤。滤饼溶于400 mL  $2 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH,搅拌2 h后过滤,滤液用HCl调至 $\text{pH} < 2$ ,离心分离。固体经NaOH中和后透析除去Cl<sup>-</sup>,冷冻干燥,得棕色的氧化沥青,命名为O-ETP。

#### 2.1.2 MF<sub>0</sub>-ETP的制备

将0.5 g O-ETP与5 g EMTS超声、搅拌混合均匀。随后,置于微波反应器(MKG-M1UB,迈威微波化学设备)中,Ar氛围下,设置微波功率300 W,开启微波,升至 $400^\circ\text{C}$ 并恒温20 min。反应结束后,产物经乙腈、去离子水洗涤、抽滤,去除残留离子液体,而后 $80^\circ\text{C}$ 真空干燥12 h,得氟掺杂两亲性

碳纳米片(MF<sub>0</sub>-ETP)。分别以未经预氧化处理的乙烯焦油沥青和O-ETP为原料,不加离子液体,其他反应条件相同制备得到材料,分别命名为M-ETP和M<sub>0</sub>-ETP。

此外,采用传统管式炉加热法制备对照样品。将0.5 g O-ETP与5 g EMTS超声、搅拌均匀,转移至石英舟中,随后置于管式炉内,Ar氛围下, $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 加热至 $400^\circ\text{C}$ ,恒温2 h,而后洗涤干燥得到传统加热法制备的碳纳米片,命名为TF<sub>0</sub>-ETP。另将ETP和O-ETP通过管式炉直接加热至 $400^\circ\text{C}$ ,恒温2 h,分别得到对照样品T-ETP和T<sub>0</sub>-ETP。

#### 2.1.3 MF<sub>0</sub>-ETP@PP的制备

将MF<sub>0</sub>-ETP、CMC(黏结剂)按8:2的质量比混合,加入适量去离子水研磨均匀,而后加入50 mL无水乙醇,超声20 min形成均匀浆料。随后,通过真空抽滤法将浆料沉积在PP隔膜上,并置于真空烘箱中 $70^\circ\text{C}$ 干燥12 h;而后,重复上述步骤,在PP隔膜另一侧也制备功能层,最终得到MF<sub>0</sub>-ETP改性的隔膜(MF<sub>0</sub>-ETP@PP)。将所得隔膜裁剪为直径19 mm的圆片,称重备用。此外,以ETP、T<sub>0</sub>-ETP和TF<sub>0</sub>-ETP为原料,其他步骤相同,制备得到ETP@PP、T<sub>0</sub>-ETP@PP和TF<sub>0</sub>-ETP@PP。

### 2.2 材料表征

采用德国Carl Zeiss公司生产的Sigma 300扫描电子显微镜(SEM)观察材料结构和电极表面形貌。采用美国FEI公司生产的Tecnai G2 F20型透射电子显微镜(TEM)、配备X射线光电子能谱仪(EDS)表征材料的微观结构和化学组成。采用美国KINO公司的接触角测量仪(CA, SL200B)考察材料及改性隔膜对水、油和电解液的接触角。采用德国Bruker公司的D8 Advance X射线衍射仪(XRD)对材料晶体结构进行测试分析。采用美国Thermo Fisher公司的X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi)对材料及循环后电极材料化学组成和元素形态进行分析。采用德国Bruker公司生产的Senterra型激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman)探究材料组成结构和晶体状态。采用美国Nicolet公司的傅立叶变换红外光谱(FTIR, Magna IR-560)考察材料的分子结构及化学组成信息。采用美国Micromeritics公司氮气物理吸附仪(3Flex 3500)表征样品比表面积和孔结构参数。采用英国Malvern公司的Zeta电位分析仪(Nano ZS90)测量样品在醚基电解液中的Zeta电位。

## 2.3 电池组装及电化学测试

在充满 Ar 氛围( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  含量 $\leq 0.1$  ppm, ppm:  $1 \times 10^{-6}$ )的手套箱内组装 CR2025 纽扣电池。电解液(LS-002)为  $1 \text{ mol L}^{-1}$  双三氟甲基磺酸酞亚胺锂的 1, 3-二氧戊环/乙二醇二甲醚(v/v, 1 : 1)溶液, 含 1%  $\text{LiNO}_3$ (质量分数)。半电池组装分为两种, 一种是将所制备材料与 CMC 按 4 : 1 质量比混合, 在适量去离子水中研磨均匀。使用  $100 \mu\text{m}$  刮刀将其涂在铜箔表面,  $80^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥 12 h, 裁成直径 14 mm 的电极片; 随后, 以上述电极片为电极、锂片为对电极, 采用 PP 隔膜组装电池考察锂沉积形貌。另一种半电池是以铜箔为电极、金属锂片为对电极, 采用 PP 或改性 PP 隔膜(隔膜涂有功能层的一侧朝向铜箔)组装电池测量阻抗和 CE。对称电池以锂片为电极, 采用 PP 和改性的 PP 隔膜组装电池。制备正极材料电极时, 将 LFP、炭黑、黏结剂按 8 : 1 : 1 质量比加入研钵, 加入溶剂充分研磨。使用  $200 \mu\text{m}$  刮刀将其涂敷在涂炭铝箔表面,  $100^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥 12 h, 随后切割为直径 14 mm 的电极片; 以上述电极片为正极、锂片为负极、PP 或改性的 PP 为隔膜组装全电池。所有电池组装后静置 12 h, 再进行电化学测试。

使用上海辰华生产的电化学工作站(CHI660E)测试交流阻抗(EIS), 振幅为  $5.0 \text{ mV}$ , 频率范围  $0.01 \sim 10^5 \text{ Hz}$ 。采用武汉蓝电生产的电池测试系统(CT3002A)对电池进行恒流充放电测试。对于库伦效率(CE)测试, 将所制备的半电池在  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  循环 5 圈后, 以一定的电流密度沉积  $1 \text{ mAh cm}^{-2}$  的锂, 而后以相同电流密度脱锂, 截止电压设为  $1 \text{ V}$ 。将所制备的对称电池以一定的电流密度和容量进行充放电考察锂负极的循环寿命。全电池在小电

流密度 5 次循环活化后, 进行恒流充放电测试(LFP,  $1 \text{ C} = 170 \text{ mA g}^{-1}$ )。

## 3 结果与讨论

### 3.1 微波协同离子液体作用机制分析

如图 1 所示, 以 ETP 为碳前驱体, 首先通过混酸氧化法与冰模板法制备片状的 O-ETP。随后, 以 O-ETP 为碳源, 采用微波协同离子液体的方法制备得到  $\text{MF}_0\text{-ETP}$ 。

微波加热主要有两种机制: 偶极子旋转和离子传导<sup>[14]</sup>。偶极子旋转机制表明, 微波场下, 极性分子试图重新定向以适应微波的快速振荡电场时, 能量会以热的形式通过分子摩擦和介电损耗流失。当吸收电磁场的材料被置于交变电场中, 能量会被不可逆地吸收, 从而导致快速加热, 即利用此类物质吸收微波的特性使微波与物质分子相互作用产生热效应<sup>[15]</sup>。如图 2a 所示, 微波处理过程中,  $\text{M-ETP}$  温度基本维持在室温, 没有明显变化, 说明 ETP 本身不具有吸波特性。氧化后进行微波处理,  $\text{M}_0\text{-ETP}$  由室温升温至  $64^\circ\text{C}$  后就保持恒温, 说明 O-ETP 仅具有微弱的吸波特性, 不足以支持材料合成所需温度。因此, 需要通过另一种微波加热机制实现材料的合成, 即离子传导。离子传导是在微波照射下, 带电离子不断波动时, 运动离子与相邻分子发生摩擦和碰撞即利用移动物种之间的摩擦产生热量<sup>[16]</sup>。因而, 本文通过引入离子液体, 利用离子液体极强的微波响应特性吸收微波能, 以实现体系的快速加热。如图 2a 所示, 当加入 ETMS 离子液体, 并施加  $300 \text{ W}$  的微波功率时, 微波加热可获得约  $100^\circ\text{C min}^{-1}$  的平均升温速率, 约为传统管式

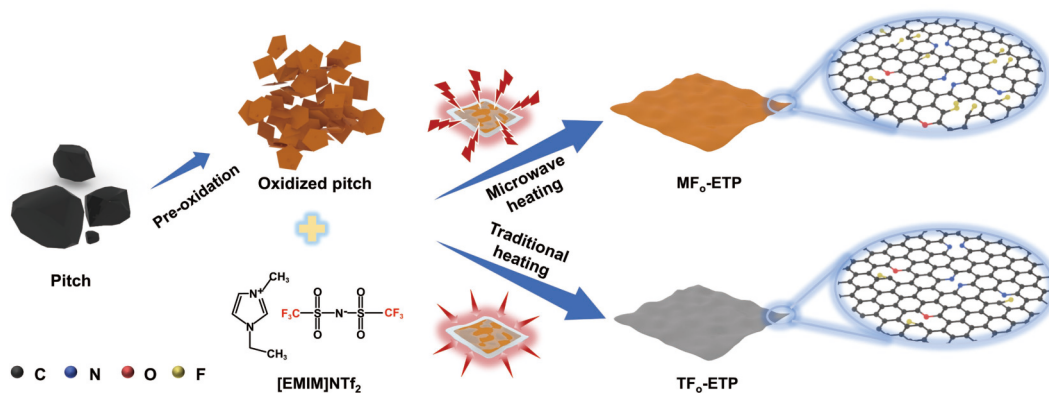


图 1 乙烯焦油沥青基氟掺杂两亲性碳纳米片的合成路线示意图

Fig. 1 Schematic route for the synthesis of ethylene tar pitch-based fluorine-doped amphilic carbon nanosheets

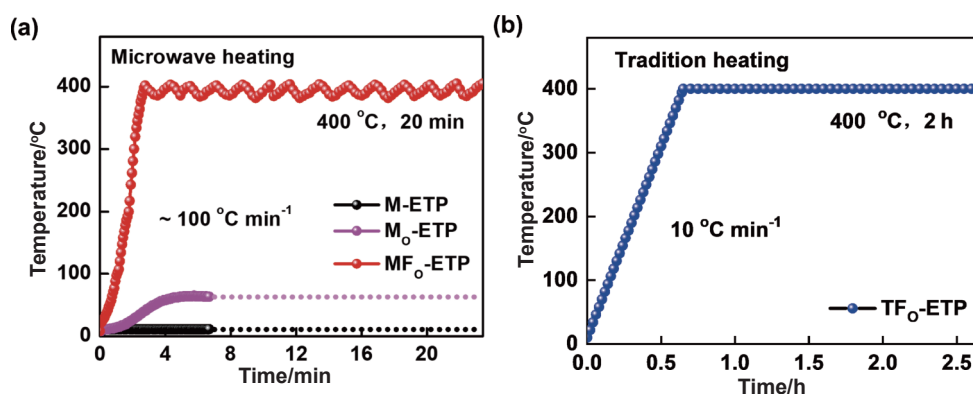


图2 (a)微波加热法制备 M-ETP、M<sub>0</sub>-ETP 和 MF<sub>0</sub>-ETP 的温度-时间曲线图。(b)传统加热法制备 TF<sub>0</sub>-ETP 的温度-时间曲线图

Fig. 2 (a) Temperature-time profile of M-ETP, M<sub>0</sub>-ETP and MF<sub>0</sub>-ETP prepared by microwave heating. (b) Temperature-time profile of TF<sub>0</sub>-ETP prepared by conventional heating

炉升温速率(图 2b)的 10 倍。这种高效的加热方式使得沥青基炭材料的制备时间从数小时大幅度缩短至 30 min 以内,显著提升了材料的制备效率。

### 3.2 材料及功能隔膜的表面分析

采用 SEM、TEM 和 HR-TEM 对材料结构和形貌进行表征。如图 3a 和 d 所示,通过传统管式炉炭化制备得到的 T-ETP 呈现出尺寸不均的块状结构,表明管式炉炭化保留了沥青的块状结构特征(图 S1a)。图 S1b 为 ETP 经混酸氧化后,再经冷冻干燥得到片状的 O-ETP。相关研究表明,沥青氧化后可引入富含氧官能团,有利于两亲性炭材料的制备<sup>[17]</sup>,因此后续选择以 O-ETP 为碳源,同时引入离子液体 EMTS 作为微波吸收介质制备目标材料。如图 3b, c, e, f 所示,传统管式炉和微波加热制备的炭材料均保持着片状结构,表明微波协同离子液体处理工艺有利于保持原始的片状结构(图 1)。

同时,TF<sub>0</sub>-ETP 表面分布着大量的不规则碎片(图 3b, e),表明传统管式炉加热主要为由外而内传递热量,使温度梯度无法快速均匀分布,进而导致炭化过程不均匀,引发片状结构的局部碎裂。另一方面,微波电磁场直接作用于材料内部(图 1),可有效避免传统加热中的温度梯度问题<sup>[18-19]</sup>,实现快速且均匀的能量传递,利于保持碳片光滑均匀的表面结构(图 3c, f)。较为完整的碳片结构有助于减少电化学循环过程中的副反应<sup>[20]</sup>。

通过 HR-TEM 进一步分析材料的微观结构。如图 3g 所示, MF<sub>0</sub>-ETP 主要为无定形碳的结构特征,其无序区域中嵌入了少量短程有序的碳纳米团簇,且碳纳米团簇晶格间距约为 0.35 nm;“无序-有序”的无定形碳结构有利于增强材料的电子传导能力、优化 Li<sup>+</sup>的传质行为<sup>[21]</sup>。此外,由图 3h-m 可知,

MF<sub>0</sub>-ETP 表面均匀的分布着 C、N、O、F 和 S 元素。

通过 XRD、Raman 和 FTIR 表征不同样品的微观结构变化。如图 4a 所示, T-ETP 在 25.6°附近呈现出典型的(002)晶面衍射峰,其平均碳层间距为 0.348 nm,这表明其具有无定形碳的结构特征。经离子液体处理后, TF<sub>0</sub>-ETP 和 MF<sub>0</sub>-ETP 峰值轻微左移、且峰宽增加,表明离子液体的引入诱导了缺陷的产生,从而提高了材料的碳层间距(0.354 nm)。如图 4b 所示, 3 个样品均在 1360 和 1580 cm<sup>-1</sup> 处显示出特征峰,分别对应于碳结构的无定形区域(D 峰)和石墨化区域(G 峰)<sup>[22]</sup>。可以看到, T-ETP 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值为 0.72, 低于 TF<sub>0</sub>-ETP 的 0.91 和 MF<sub>0</sub>-ETP 的 0.89, 进一步表明离子液体处理显著增加了炭材料的结构缺陷和无序度。同时, MF<sub>0</sub>-ETP 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值比 TF<sub>0</sub>-ETP 略小,表明与传统管式炉的加热方式相比,微波自内而外的加热方式可更好保持材料的结构稳定。如图 4c 所示,与 T-ETP 相比, TF<sub>0</sub>-ETP 和 MF<sub>0</sub>-ETP 的 FTIR 谱图在 3437 cm<sup>-1</sup> 处展现出明显的 O—H 伸缩振动峰,表明以氧化沥青为前驱体所制备的材料富含含氧官能团,有利于提高材料与电解液的浸润性。同时, T-ETP 在 2920 和 2850 cm<sup>-1</sup> 处展现出脂肪族 C—H 伸缩振动峰,而以氧化沥青为原料制备的 TF<sub>0</sub>-ETP 和 MF<sub>0</sub>-ETP 所对应的 C—H 特征峰明显减弱<sup>[23]</sup>,表明脂肪链被氧化并在后续管式炉加热或微波加热中促进芳构化形成<sup>[24-25]</sup>。此外,与原始 T-ETP 相比,经离子液体处理的 TF<sub>0</sub>-ETP 和 MF<sub>0</sub>-ETP 在 1203 cm<sup>-1</sup> 处出现了一个新的特征峰,对应于 C—F 键的伸缩振动峰,表明加入离子液体后的高温处理实现了 F 元素的有效掺杂,可显著影响材料的电化学反应<sup>[26-27]</sup>。

通过 XPS 考察材料的元素组成和氟化状态。

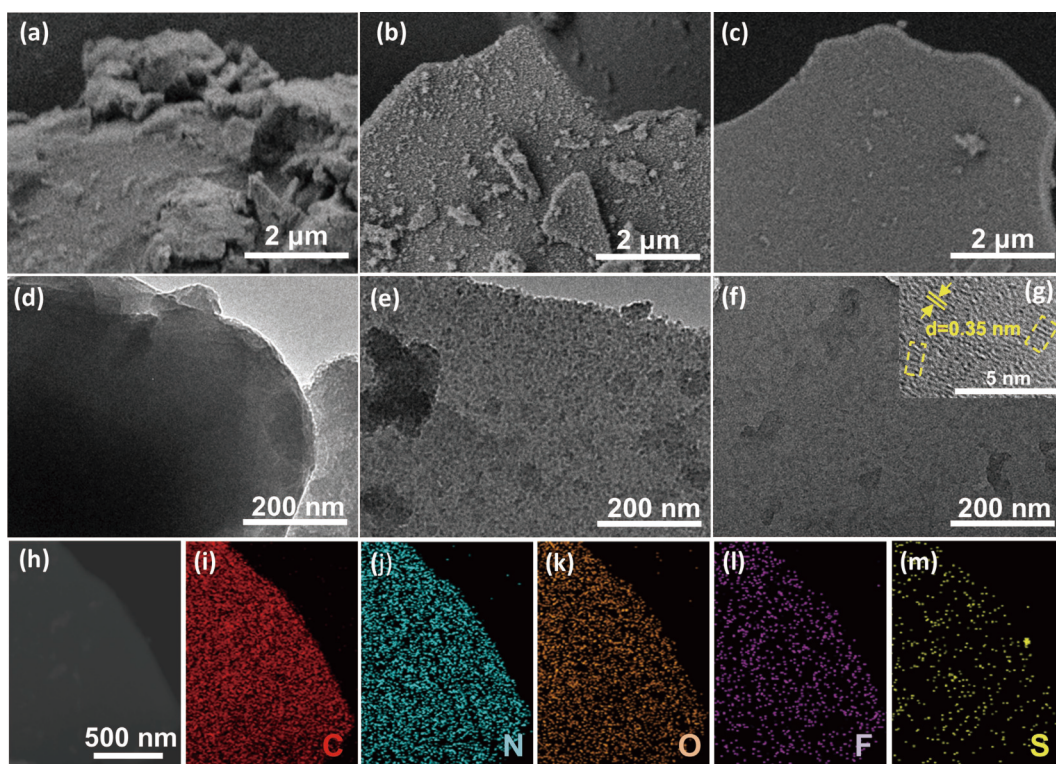


图3 (a)T-ETP、(b)TF<sub>O</sub>-ETP和(c)MF<sub>O</sub>-ETP的SEM照片。(d)T-ETP、(e)TF<sub>O</sub>-ETP和(f)MF<sub>O</sub>-ETP的TEM照片。(g)MF<sub>O</sub>-ETP的HR-TEM照片。(h-m)MF<sub>O</sub>-ETP的EDS元素分布图

Fig. 3 SEM images of (a) T-ETP, (b) TF<sub>O</sub>-ETP and (c) MF<sub>O</sub>-ETP. TEM images of (d) T-ETP, (e) TF<sub>O</sub>-ETP and (f) MF<sub>O</sub>-ETP. (g) HR-TEM image of MF<sub>O</sub>-ETP. (h-m) EDS mapping of MF<sub>O</sub>-ETP

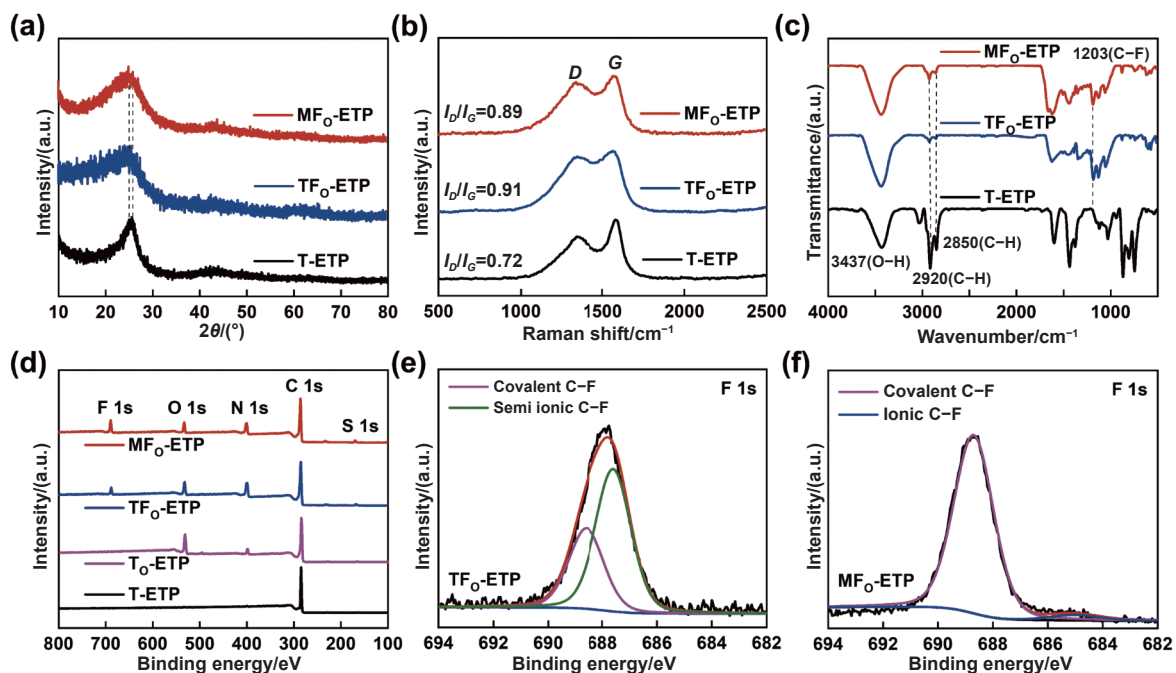


图4 T-ETP, TF<sub>O</sub>-ETP和MF<sub>O</sub>-ETP的(a)XRD谱图,(b)Raman光谱图,(c)FTIR光谱图和(d)XPS谱图。(e)TF<sub>O</sub>-ETP和(f)MF<sub>O</sub>-ETP的F 1s XPS谱图

Fig. 4 (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, (c) FTIR spectra and (d) XPS surveys of T-ETP, TF<sub>O</sub>-ETP and MF<sub>O</sub>-ETP. F 1s XPS spectra of (e) TF<sub>O</sub>-ETP and (f) MF<sub>O</sub>-ETP

如表 S1 和图 4d 所示,以 ETP 直接为碳源制备的 T-ETP 杂原子含量较低(N: 1.03%, O: 0.94%, 原子

百分数),且不含氟元素。以 O-ETP 为碳源制备的 T<sub>O</sub>-ETP 中氧含量为 15.04%(原子百分数),氮含量

为 6.41% (原子百分数), 表明以氧化沥青为前驱体可显著提升材料的杂原子含量, 从而有利于提高材料的两亲性。如图 S2b 所示, 所制备材料的 O 1s 谱图在 531.2、532.3、533.1 和 533.8 eV 处可拟合出 4 个特征峰, 分别对应于 C=O、C-O-H、C-O-C 和 COO- 基团。与 T-ETP 相比, T<sub>0</sub>-ETP 的 4 种含氧官能团均有显著增加 (图 S3a), 可显著提高材料的亲水性<sup>[28]</sup>。当加入离子液体且微波处理 20 min 后, 所制备的 MF<sub>0</sub>-ETP 氟含量可达到 6.10% (原子百分数), 高于传统加热法制备的 TF<sub>0</sub>-ETP (3.01%, 原子百分数), 充分体现了微波协同离子液体在促进 F 原子掺杂方面的高效性。F 原子具有最高电负性, 有利于在充放电过程中形成稳定 SEI 膜, 进而巩固锂负极的稳定性<sup>[29-30]</sup>。此外, 以 ETP 为碳源, 相同方法下制备的 MF-ETP 氟含量仅为 3.68% (表 S1, 原子百分数), 表明沥青的预氧化可在一定程度上促进 F 元素的掺杂。

炭材料的两亲性有利于提高材料与电解液的浸润性及反应界面的稳定性。相关文献表明, 炭材料润湿性中的亲油性主要由元素 C 和 F 提供, 亲水性主要源于含氧基团和吡啶 N-氧化物<sup>[31]</sup>。为探究材料化学特性, 通过 XPS 对 C、F、O 和 N 元素的化学状态进行分析。如图 4e 所示, TF<sub>0</sub>-ETP 中 F 元素以半离子化 C-F (687.6 eV) 为主, 其中共价 C-F (688.7 eV) 占比为 36%。进一步分析表明, TF<sub>0</sub>-ETP 的共价 C-F 以共价 CF<sub>2</sub> 为主 (图 S2a)。当使用微波处理以后, MF<sub>0</sub>-ETP 的 F 1s 谱图以共价 C-F (688.7 eV) 为主 (图 4f), 其占比达 >96%; 同时, 存在少量离子化 C-F (684.9 eV)。进一步分析表明, MF<sub>0</sub>-ETP 的共价 C-F 以共价 CF<sub>1</sub> 和 CF<sub>3</sub> 为主 (图 S2a)。相关文献表明, 较高的共价 C-F 含量可显著提高材料的亲油性和对有机电解液的亲和性, 从而形成稳定氟化界面, 提升电池的循环稳定性<sup>[32-34]</sup>。另一方面, TF<sub>0</sub>-ETP 和 MF<sub>0</sub>-ETP 中醚键、羰基和羧基等极性官能团的增加可显著提升材料的表面极性 (图 S2b 和图 S3a), 特别是羧基和羟基等强亲水基团的存在, 使材料表面能显著提高, 从而大幅改善了材料的润湿性<sup>[28,35-36]</sup>。此外, 如图 S2c 和图 S3c 所示, 材料的 N 1s 谱图在 399.0、400.4、401.4 和 403.0 eV 可拟合得到四个峰, 分别为吡啶氮 (N1), 吡咯氮 (N2), N1s→π\* 跃迁取代三配位氮 (N3) 和吡啶 N-氧化物中 N-O 基团 (N4)。可以看到, 经离子液体处理后, TF<sub>0</sub>-ETP 和 MF<sub>0</sub>-

ETP 中检测到 N4 基团的存在。这一结果表明通过离子液体处理可得到更多亲水性的 N4 基团, 有望提高材料亲水性, 从而进一步改善材料与电解液的界面接触。

通过 CA 评估样品对水和油的浸润性, 以验证微波协同离子液体对材料表面性质的调控效果。如图 5a-c 所示, 与 T-ETP (水接触角: 107°) 和 TF<sub>0</sub>-ETP (水接触角: 17°) 相比, MF<sub>0</sub>-ETP 与水的接触角仅为 10°, 表现出超亲水的特性。同时, MF<sub>0</sub>-ETP 对油 (正十二烷) 的接触角接近于 0°, 展现出超亲油的特性, 优于 T-ETP (油接触角: 15°) 和 TF<sub>0</sub>-ETP (油接触角: 10°) 与油的浸润性 (图 5d-f)。由此可见, MF<sub>0</sub>-ETP 展现出超强的两亲性特征, 当其应用于隔膜修饰层时, 有望改善隔膜对电解液的浸润能力, 从而显著提升负极界面的稳定性<sup>[37-38]</sup>。此外, 对 T-ETP、TF<sub>0</sub>-ETP 和 MF<sub>0</sub>-ETP 进行了 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积测试。如图 S4a-c 所示, T-ETP、TF<sub>0</sub>-ETP 和 MF<sub>0</sub>-ETP 的比表面积和孔体积依次增大, 分别为 1.07 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 和 0.002 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, 9.92 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 和 0.024 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, 90.35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 和 0.044 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>。虽然样品的比表面积和孔容有所增加, 但整体偏小, 表明材料的官能团变化对浸润性仍然起着决定性作用。同时, 与 T-ETP 和 TF<sub>0</sub>-ETP (图 S4d, e) 相比, MF<sub>0</sub>-ETP 分布在 0~2 nm (图 S4f) 之间的微孔结构较多, 表明微波协同离子液体处理有利于增加材料的微孔结构。较多的微孔可通过毛细作用增强对液体的吸附, 并且孔隙中所形成的杂原子官能团有利于进一步增强材料的浸润性, 从而使材料展现出两亲性特性。

将所制备材料涂敷到铜箔和 PP 隔膜上制备电极和改性隔膜。如图 S5a, b 所示, Cu 箔和 PP 隔膜表面被致密的 MF<sub>0</sub>-ETP 碳纳米片覆盖, 单侧厚度分别为 ~40 和 ~35 μm。同时, MF<sub>0</sub>-ETP@PP 隔膜经过弯折 (图 S5c) 和卷绕 (图 S5d) 后仍保持完好的结构, 未出现开裂或粉体脱落现象, 表明所制备功能隔膜具有良好的柔性和优异的可加工性能。为进一步验证实际应用效果, 测试了经材料修饰后隔膜对醚基电解液 (LS-002) 的润湿行为。如图 S6 所示, MF<sub>0</sub>-ETP@PP 隔膜表现出优异的电解液亲和性 (接触角 10°), 优于纯 PP 隔膜 (42°) 和 TF<sub>0</sub>-ETP@PP 隔膜 (13°)。该结果表明, 所制备的两亲性炭材料修饰的隔膜具有优异的电解液润湿性, 这有助于保证电解液快速传输, 从而提升负极界面稳定性, 为电池

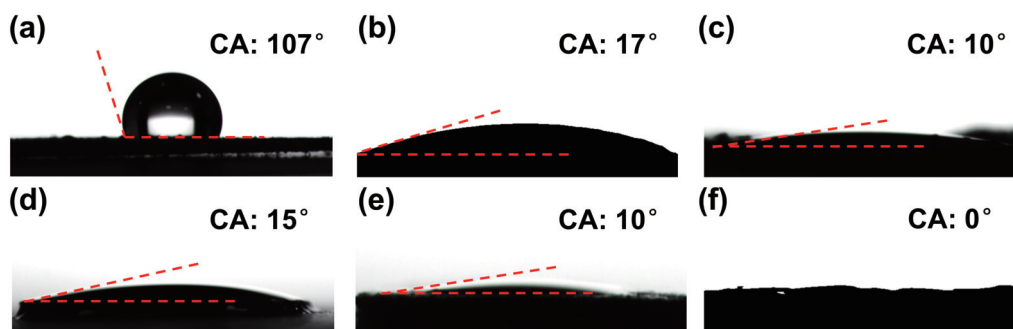


图 5 (a)T-ETP, (b)TF<sub>0</sub>-ETP 和(c)MF<sub>0</sub>-ETP 样品与水的接触角. (d)T-ETP, (e)TF<sub>0</sub>-ETP 和(f)MF<sub>0</sub>-ETP 样品与油的接触角

Fig. 5 Water contact angle measurements of (a) T-ETP, (b) TF<sub>0</sub>-ETP and (c) MF<sub>0</sub>-ETP samples. Oil contact angle measurements of (d) T-ETP, (e) TF<sub>0</sub>-ETP and (f) MF<sub>0</sub>-ETP samples

的高效运行提供保障。此外,测量了不同样品在醚基电解液中的 Zeta 电位。如图 S7 所示,与 T-ETP (-1.35 mV)和 TF<sub>0</sub>-ETP(-4.69 mV)相比, MF<sub>0</sub>-ETP 在醚基电解液中的 Zeta 电势为-12.00 mV,表明所制备的两亲性碳表面带有丰富的负电荷。Zeta 电势越大,对相反电荷离子的吸附驱动力就越大。因此,在后续的电化学循环过程中,通过应用 MF<sub>0</sub>-ETP 可有效的捕获电解液中的锂离子,从而促进锂均匀沉积,抑制锂枝晶的产生。

### 3.3 电化学性能分析

将 T-ETP 和 MF<sub>0</sub>-ETP 涂敷到铜箔上制备电极,随后电沉积一定量的金属锂,考察锂在不同材料上的沉积行为。由图 6a 可知,当沉积 1 mAh cm<sup>-2</sup> 的锂时, T-ETP 电极表面可观察到明显的树枝状枝晶,表明 T-ETP 上的初始锂沉积不均匀。当锂沉积容量增加至 3、5 和 10 mAh cm<sup>-2</sup> 时,电极表面锂枝晶的尺寸和密度显著增大,并伴有一定的形变(图 6b-d),这主要是由于 T-ETP 杂原子官能团少,且不具有两亲性特性,难以对枝晶形成有效抑制。相同沉积条件下,考察锂在 MF<sub>0</sub>-ETP 电极上的沉积行为。如图 6e 所示,锂优先在 MF<sub>0</sub>-ETP 上形成圆胖的卵石状沉积物,无明显锂枝晶的形成。当沉积容量增加至 3 和 5 mAh cm<sup>-2</sup>,卵石状的锂逐渐变大融并,从而在电极表面形成致密无枝晶的平坦形貌(图 6f, g)。当沉积容量进一步增加至 10 mAh cm<sup>-2</sup>,可以看到,与 T-ETP 电极表面明显的锂枝晶不同(图 6d), MF<sub>0</sub>-ETP 电极表面逐渐被鹅卵石状的锂铺满(图 6h),表明大沉积量下 MF<sub>0</sub>-ETP 仍能有效抑制锂枝晶的形成。这种差异归因于 MF<sub>0</sub>-ETP 具有两亲性特性、较高的电负性和丰富的含氟官能团,不仅可确保电解液快速浸润,还有利于快速

吸附锂离子、形成稳定的氟化界面,从而抑制了锂枝晶的形成。

相关文献表明,富含 LiF 的 SEI 膜有助于无枝晶的锂沉积,进而形成稳定的锂负极<sup>[39-40]</sup>。为验证所制备材料可形成稳定氟化界面,对 MF<sub>0</sub>-ETP@PP 和 T-ETP@PP 隔膜上的功能层进行 20 次电镀/剥离循环以形成 SEI 膜,并进行 XPS 分析。如表 S2 和图 S8a-c 所示,通过对 F 1s 谱图分峰拟合看到,循环后的 MF<sub>0</sub>-ETP 中 C-F 键的含量(11.6%)显著高于 T-ETP(7.61%),这是由于 MF<sub>0</sub>-ETP 本身含有 6.10% 的氟含量,并且电解液在循环过程中还促进了氟化 SEI 膜的形成。通过进一步的 Li 1s 谱图可看到(图 S8d-f),所形成 SEI 膜的主要成分为 LiF 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,且锂化的 MF<sub>0</sub>-ETP 中 LiF 的含量为 8.22%,明显高于 T-ETP 的 4.32%,表明 MF<sub>0</sub>-ETP 显著促进了富含 LiF 的 SEI 膜形成。LiF 作为 SEI 膜的主要成分,其表面能与锂金属相近,能引导锂的均匀沉积,从而形成稳定界面,抑制锂枝晶和死锂的产生<sup>[41]</sup>。由此可见,通过应用 MF<sub>0</sub>-ETP 可实现电解液快速浸润,进而构建富含 LiF 的 SEI 膜,显著提升锂金属负极的稳定性。

为更好地探究含氟基团和两亲性特性在稳定锂金属负极上的促进作用,以铜箔为电极、锂片为对电极,采用 PP 和改性的 PP 隔膜组装半电池考察其电化学性能。由图 S9 可知,众多隔膜中,以 MF<sub>0</sub>-ETP@PP 组装半电池的电化学阻抗最低,表明 MF<sub>0</sub>-ETP 的两亲性在初始阶段就显著降低了电解液与电极的接触阻力。5 次循环后(图 7a),拟合后的 MF<sub>0</sub>-ETP@PP 仍然具有最低的电化学阻抗,表明氟掺杂的两亲性碳有利于实现快速的离子/电子传导,从而有效抑制锂枝晶的形成<sup>[42-43]</sup>。同时,为评

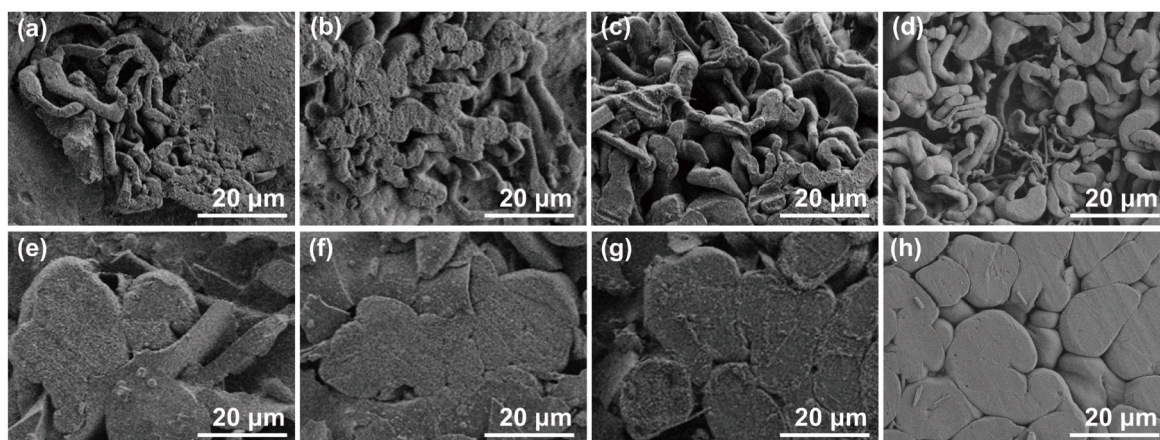


图6 (a)  $1 \text{ mA h cm}^{-2}$ 、(b)  $3 \text{ mA h cm}^{-2}$ 、(c)  $5 \text{ mA h cm}^{-2}$ 和(d)  $10 \text{ mA h cm}^{-2}$ 下电沉积锂后 T-ETP 电极的 SEM 照片; (e)  $1 \text{ mA h cm}^{-2}$ 、(f)  $3 \text{ mA h cm}^{-2}$ 、(g)  $5 \text{ mA h cm}^{-2}$ 和(h)  $10 \text{ mA h cm}^{-2}$ 下电沉积锂后  $\text{MF}_0\text{-ETP}$  电极的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of T-ETP electrode after plating at (a)  $1 \text{ mA h cm}^{-2}$ , (b)  $3 \text{ mA h cm}^{-2}$ , (c)  $5 \text{ mA h cm}^{-2}$  and (d)  $10 \text{ mA h cm}^{-2}$  Li. SEM images of  $\text{MF}_0\text{-ETP}$  electrode after plating at (e)  $1 \text{ mA h cm}^{-2}$ , (f)  $3 \text{ mA h cm}^{-2}$ , (g)  $5 \text{ mA h cm}^{-2}$  and (h)  $10 \text{ mA h cm}^{-2}$  Li

估材料对锂负极可逆性的影响,以所制备改性隔膜组装半电池进行 CE 测试。由图 7b 可知,在  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度和  $1 \text{ mA h cm}^{-2}$  的面容量下,  $\text{MF}_0\text{-ETP@PP}$  基半电池可稳定循环 1200 圈后仍保持 98.9% 以上的 CE。相比之下, T-ETP@PP 和  $\text{TF}_0\text{-ETP@PP}$  基半电池的 CE 在循环 500 圈左右后便急剧衰减。T-ETP 和  $\text{TF}_0\text{-ETP}$  氟含量较少,且不具有两亲性特性,对锂的亲合性较差,从而导致  $\text{Li}^+$  的不可逆沉积/剥离和较差的可逆性<sup>[44]</sup>。当将电流密度增加至  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  时,  $\text{MF}_0\text{-ETP@PP}$  基半电池在 400 次循环后,仍可保持 98.0% 的 CE(图 7c),这表明  $\text{MF}_0\text{-ETP}$  对电解液的强浸润性促进了锂离子的迁移,且材料中丰富的 F 元素促进了富含 LiF 稳定 SEI 膜的形成,从而显著提升了电池的循环稳定性。此外,如图 S10a-c 所示,  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  电流密度下,基于 PP、T-ETP@PP 和  $\text{TF}_0\text{-ETP@PP}$  所组装半电池的充放电曲线分别在循环 100、500 和 600 圈后表现出明显的平台倾斜、电压波动和极化。而基于  $\text{MF}_0\text{-ETP@PP}$  所组装的半电池在 1000 次循环后仍可表现出优异的循环稳定性和最低过电位 ( $28 \text{ mV}$ , 图 S10d)。同时,  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  电流密度下,  $\text{MF}_0\text{-ETP@PP}$  基半电池的充放电曲线循环稳定性好,且其过电位仅为  $138 \text{ mV}$ (图 S11),进一步证明两亲性碳及富含 LiF 的 SEI 膜稳定锂负极的持续作用。

为考察材料对锂金属负极循环稳定性的影响,采用 PP 或改性 PP 隔膜组装对称电池进行电化学性能测试。如图 7d 所示,当电流密度为  $1 \text{ mA cm}^{-2}$

时, PP 基对称电池在循环 750 h 后便出现快速极化,而基于 T-ETP@PP 和  $\text{TF}_0\text{-ETP@PP}$  的对称电池在分别循环 2400 h 和 2700 h 后发生了短路。这主要是由于电池循环过程中锂枝晶的累积和“死锂”的形成导致副反应增多,进而刺穿隔膜造成电池的快速短路。同时,基于  $\text{MF}_0\text{-ETP@PP}$  组装的对称电池能稳定循环 3400 h,且过电位仅保持在  $\sim 20 \text{ mV}$ ,表现出优异的循环稳定性。此外,当电流密度增加至  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  时,  $\text{MF}_0\text{-ETP@PP}$  基对称电池的循环寿命可达到 450 h,且其过电位仅为  $\sim 100 \text{ mV}$ (图 7e);即使将面容量提高至  $5 \text{ mA h cm}^{-2}$ ,仍可稳定运行 300 h(图 S12)。此外,在梯度增加的电流密度下连续循环时,纯 PP 隔膜组装的对称电池在  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  高电流密度下极化至  $1.35 \text{ V}$  后迅速发生短路(图 S13)。而  $\text{MF}_0\text{-ETP@PP}$  基对称电池在不同电流密度下可稳定运行,最大过电势仅为  $470 \text{ mV}$ (图 7f),具有卓越的倍率性能。与近期报道的隔膜修饰材料相比,  $\text{MF}_0\text{-ETP}$  的电化学性能更为优异(图 S14)。以上表明通过  $\text{MF}_0\text{-ETP}$  改性的隔膜,在两亲性及较高氟掺杂量的协同作用下,可促进富含 LiF 的稳定 SEI 膜的形成及电解液的快速浸润,从而抑制锂枝晶生长,实现高电流密度下的稳定运行。

为进一步验证改性隔膜的实际应用潜力,以 LFP 为正极、金属锂为负极组装全电池,并考察其电化学性能测试。如图 7g 所示,  $\text{Li}|\text{MF}_0\text{-ETP@PP}|\text{LFP}$  全电池在  $2 \text{ C}$  下初始放电比容量为  $136.9 \text{ mA h g}^{-1}$ ,且经 2200 次循环后容量保持率为 72%。而

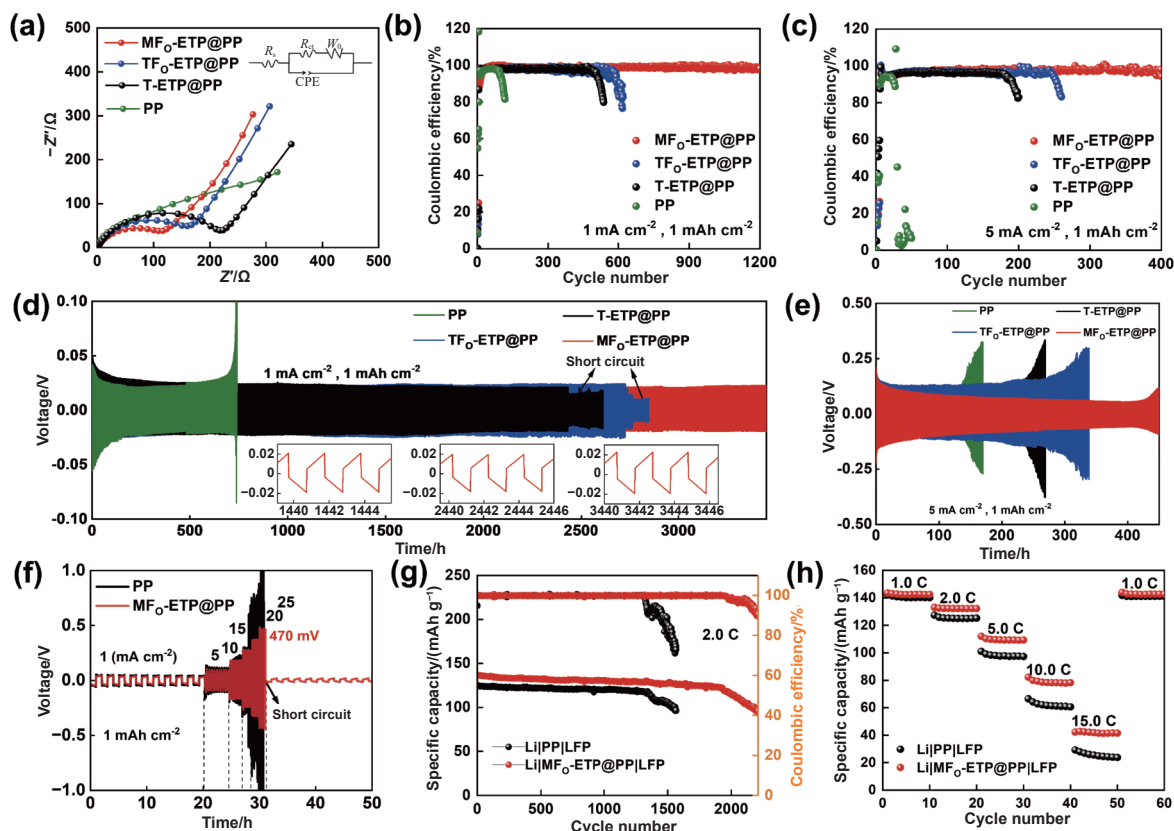


图 7 (a)PP、T-ETP@PP、TF<sub>o</sub>-ETP@PP 和 MF<sub>o</sub>-ETP@PP 基半电池循环 5 圈后的 EIS 曲线。PP、T-ETP@PP、TF<sub>o</sub>-ETP@PP 和 MF<sub>o</sub>-ETP@PP 基半电池在 (b)1 mA cm<sup>-2</sup> 和 (c)5 mA cm<sup>-2</sup> 电流密度下的库伦效率。1 mAh cm<sup>-2</sup> 面容量下不同对称电池在 (d)1 mA cm<sup>-2</sup>、(e)5 mA cm<sup>-2</sup> 和 (f)梯度增加的电流密度下的循环性能；(g)Li|PP|LFP 和 Li|MF<sub>o</sub>-ETP@PP|LFP 全电池在 2 C 下的循环性能；(h)Li|PP|LFP 和 Li|MF<sub>o</sub>-ETP@PP|LFP 全电池的倍率性能

Fig. 7 (a) EIS curves of half cells assembled with PP, T-ETP@PP, TF<sub>o</sub>-ETP@PP and MF<sub>o</sub>-ETP@PP after 5 cycles. CE of half cells assembled with PP, T-ETP@PP, TF<sub>o</sub>-ETP@PP and MF<sub>o</sub>-ETP@PP at (b) 1 mA cm<sup>-2</sup> and (c) 5 mA cm<sup>-2</sup>. Cycle performance of various symmetric cells at (d) 1 mA cm<sup>-2</sup>, (e) 5 mA cm<sup>-2</sup> and (f) gradient increasing current density with 1 mAh cm<sup>-2</sup> areal capacity. (g) Cycling performance Li|PP|LFP and Li|MF<sub>o</sub>-ETP@PP|LFP full cells at 2 C. (h) Rate performance of Li|PP|LFP and Li|MF<sub>o</sub>-ETP@PP|LFP full cells

Li|PP|LFP 全电池经 1567 次循环后容量保持率仅为 58.1%，表明全电池的循环稳定性得到了显著提升。同时，Li|MF<sub>o</sub>-ETP@PP|LFP 全电池充放电平台间的电位差更小(图 S15)，表明 MF<sub>o</sub>-ETP@PP 显著改善了全电池的反应动力学。当将电流密度提高至 5 C 时(图 S16)，Li|MF<sub>o</sub>-ETP@PP|LFP 在 650 次循环后容量保持率仍可为 94.3%，且充放电曲线展现出更低电位差。此外，当电流密度由 1 C 逐渐增加至 15 C 时，Li|MF<sub>o</sub>-ETP@PP|LFP 全电池表现出更高的比容量，倍率性能优异，具有商业化应用潜力。

## 4 结论

本研究以 ETP 为原料，采用混酸氧化法，结合新型微波协同离子液体技术，制备了具有较高 F 含量(6.10%，原子百分数)和两亲性的双功能碳纳米

片。该材料对水和油的接触角均小于 10°，且经该材料修饰的 PP 隔膜对醚基电解液的接触角从 42°降至 10°，实现了电解液快速充分浸润；同时，电池循环过程中可促进富含 LiF 的 SEI 膜形成，从而实现锂的均匀沉积，有效抑制锂枝晶和死锂的产生。以该材料制备的改性隔膜组装的锂金属电池展现出高的 CE(≥98.9%，1200 圈)和超长循环寿命(3400 h, 1 mA cm<sup>-2</sup>)。此外，与 LFP 所组装的全电池在 2 C 下表现出 136.9 mAh g<sup>-1</sup> 的初始放电比容量，且经 2200 次循环后容量保持率为 72%，具有商业化应用潜力。

## 致谢

感谢国家自然科学基金青年基金项目(22308370)、江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20231082)和中国博士后科学基金项目(2025T180323, 2023M733753)的支持。

## 参考文献

- [ 1 ] Wang Y N, Zhan Y X, Zhang X Q, et al. Advances in carbon-based composite anodes with gradients of lithiophilicity and conductivity used for stable lithium metal batteries[J]. *New Carbon Materials*, 2023, 38(4): 623-637.
- [ 2 ] Zheng H F, Zhang Q F, Chen Q L, et al. 3D lithiophilic-lithiophobic-lithiophilic dual-gradient porous skeleton for highly stable lithium metal anode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 8(1): 313-322.
- [ 3 ] Ahmed R A, Carballo K V, Koirala K P, et al. Lithicone-protected lithium metal anodes for lithium metal batteries with nickel-rich cathode materials[J]. *Small Structures*, 2024, 5(11): 2400174.
- [ 4 ] Tang C K, Yu L Y, Jiang Q K, et al. Polymer-based electrolyte for lithium-based high-energy-density and safe energy storages devices: Strategy and mechanisms[J]. *Renewables*, 2024, 2(5): 297-340.
- [ 5 ] Jiao J Y, Zhao E Y, Yin W, et al. Revealing roles of high-electronegativity fluorine atoms in boosting redox potential of layered sodium cathodes[J]. *Small*, 2024, 20(46): 2400483.
- [ 6 ] Wang Y, Yang X, Meng Y F, et al. Fluorine chemistry in rechargeable batteries: Challenges, progress, and perspectives[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(6): 3494-3589.
- [ 7 ] Liu W C, Deng N P, Wang G, et al. Fluoridation routes, function mechanism and application of fluorinated/fluorine-doped nanocarbon-based materials for various batteries: A review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 85: 363-393.
- [ 8 ] Shi R J, Jiao S L, Yang Z R, et al. Regulating interfacial wettability for fast mass transfer in rechargeable metal-based batteries[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(9): 8462-8508.
- [ 9 ] Wang Z X, Sun Z H, Li J, et al. Insights into the deposition chemistry of Li ions in nonaqueous electrolyte for stable Li anodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(5): 3178-3210.
- [ 10 ] Chen M M, Wang C Y, Toyoda M, et al. Amphiphilic carbonaceous materials: Preparation methods and applications[J]. *RSC Advances*, 2025, 15(22): 17049-17079.
- [ 11 ] Liu X, Guo F J, Dong Y P, et al. Synthesis of an amphibious superamphiphilic carbon-based materials with unique properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(38): 16351-16357.
- [ 12 ] Wang T, Zang X B, Wang X M, et al. Recent advances in fluorine-doped/fluorinated carbon-based materials for supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30: 367-384.
- [ 13 ] Wang Y Q, Wu Z Z, Azad F M, et al. Fluorination in advanced battery design[J]. *Nature Reviews Materials*, 2023, 9(2): 119-133.
- [ 14 ] Kostas E T, Beneroso D, Robinson J P. The application of microwave heating in bioenergy: A review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 77: 12-27.
- [ 15 ] Hu X, Ma D C, Zhang G Y, et al. Microwave-assisted pyrolysis of waste plastics for their resource reuse: A technical review[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2023, 6(3): 215-228.
- [ 16 ] Zhao Z, Li H, Gao X. Microwave encounters ionic liquid: Synergistic mechanism, synthesis and emerging applications[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(5): 2651-2698.
- [ 17 ] Liu R F. Synthesis of coal based amphiphilic carbonaceous material and the lithium/sodium storage performance of its derived carbon materials[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [ 18 ] Valverde C, Rodriguez G, Margarita M, et al. State of the art of the fundamental aspects in the concept of microwave-assisted heating systems[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2024, 156: 107594.
- [ 19 ] Zhang Y F, Cui S, Yu C, et al. A gradient nitrogen doping along radial direction of carbon nanotubes to promote CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(52): 2410755.
- [ 20 ] Wang X Y, Zhang K Y, Su M Y, et al. Coal-derived flaky hard carbon with fast Na<sup>+</sup> transport kinetic as advanced anode material for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2024, 229: 119526.
- [ 21 ] Kim H J, Lim J B, Na J H, et al. Sulfur-doped pomegranate-like carbon microclusters designed via facile spray-drying process: A novel anode material for potassium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 675: 160973.
- [ 22 ] Hou Z, He W, Wu F, et al. Tuning  $\pi$ - $\pi$  carbon restacking hindrance to remodel hard carbon crystallites for advanced sodium energy[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 80: 104455.
- [ 23 ] Choi J H, Lee Y J, Chae Y K, et al. Unveiling the transformation of liquid crystalline domains into carbon crystallites during carbonization of mesophase pitch-derived fibers[J]. *Carbon*, 2022, 199(31): 288-299.
- [ 24 ] Qi S X, Yang T, Song Y, et al. Impact of pitch fraction oxidation on the structure and sodium storage properties of derived carbon materials[J]. *New Carbon Materials*, 2025, 40(2): 409-421.
- [ 25 ] Xue Y F, Chen Y X, Liang Y Z, et al. Substitution index-prediction rules for low-potential plateau of hard carbon anodes in sodium-ion

- batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(28): 2417886.
- [ 26 ] Moock D S, Steinmüller S O, Wessely I D, et al. Surface functionalization of silicon, hogg, and graphite electrodes: Toward an artificial solid electrolyte interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(28): 24172-24180.
- [ 27 ] Wang X F, Feng Z J, Hou X L, et al. Fluorine doped carbon coating of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 379: 122371.
- [ 28 ] Yao W, Hu A Q, Ding J T, et al. Hierarchically ordered macro-mesoporous electrocatalyst with hydrophilic surface for efficient oxygen reduction reaction[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(30): 2301894.
- [ 29 ] Lu G X, Nai J W, Luan D Y, et al. Surface engineering toward stable lithium metal anodes[J]. *Science Advances*, 2023, 9(14): eadf1550.
- [ 30 ] Li G C, Duan X R, Liu X T, et al. Locking active Li metal through localized redistribution of fluoride enabling stable Li-metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 35(2): 2207310.
- [ 31 ] Fan H L, Wang J X, Wu P P, et al. Hydrophobic ionic liquid tuning hydrophobic carbon to superamphiphilicity for reducing diffusion resistance in liquid-liquid catalysis systems[J]. *Chem*, 2021, 7(7): 1852-1869.
- [ 32 ] Yang C Y, Zhong W T, Liu Y Q, et al. Regulating solid electrolyte interphase film on fluorine-doped hard carbon anode for sodium-ion battery[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(6): e503.
- [ 33 ] Lu X Y, Zhou J J, Li X Y, et al. In situ composite strategy of O/F-dual-doped soft-hard carbon anode promotes ultrafast and highly durable potassium storage performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(20): 29708-29719.
- [ 34 ] Liu S, Jia M Y, Chu F L, et al. Commercializable fluorine-doped porous carbon toward advanced 4.5 V-class lithium-ion capacitors[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2025, 8(4): e70002.
- [ 35 ] Zhao D, Liu X Q, Shen Z Y. Effect of oxygen-containing functional groups on the wettability of coal through DFT and MD simulation[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, 16(4): 104606.
- [ 36 ] Zhao H Q, Tang Z Y, He M Q, et al. Effect of oxygen functional groups on competitive adsorption of benzene and water on carbon materials: Density functional theory study[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 863: 160772.
- [ 37 ] Liu S, Yan Y, Zheng R X, et al. An amphiphilic molecule induced anion-enrichment interface for next-generation lithium metal batteries[J]. *Small*, 2024, 21(3): 2407855.
- [ 38 ] Shi J K, Xu C, Lai J W, et al. An amphiphilic molecule-regulated core-shell-solvation electrolyte for Li-metal batteries at ultra-low temperature[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(13): e202218151.
- [ 39 ] Liu Y J, Tao X Y, Wang Y, et al. Self-assembled monolayers direct a LiF-rich interphase toward long-life lithium metal batteries[J]. *Science*, 2022, 375(6582): 739-745.
- [ 40 ] Wang M Q, Peng Z, Luo W W, et al. Tailoring lithium deposition via an SEI-functionalized membrane derived from LiF decorated layered carbon structure[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(12): 1802912.
- [ 41 ] Zhang L, Wang N, Wang J X, et al. A rigid-flexible gel interlayer with Li<sup>+</sup>-conducting/e<sup>-</sup>-insulating properties for dendrite-free solid-state lithium metal batteries[J]. *Materials Today*, 2025, 87: 77-89.
- [ 42 ] Sun C Z, Lin M, Li W W, et al. In situ conversion of Cu<sub>3</sub>P nanowires to mixed ion/electron-conducting skeleton for homogeneous lithium deposition[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 10(3): 1902989.
- [ 43 ] Wu F X, Zhao Y M, Hou Z D, et al. Lignocellulosic oxidation bridging to modulate pseudographitic domain of hard carbon toward boosted sodium storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 130: 117496.
- [ 44 ] Li Y H, Xiao X L, Zhang L L, et al. Co@CoO core-shell cross-linked framework modified 3D Cu for dendrite-free lithium anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491: 151922.

# Microwave-enabled synthesis of fluorine-doped amphiphilic carbon nanosheets for improved lithium metal battery performance

Xiao Jian\*, Zhao Yarong, Huang Yingying, Yu Haiyan, Wang Jiale, Yan Bingji,  
Li Mengmeng, Cao Jingpei, Zhao Yunpeng\*

(State Key Laboratory of Coking Coal Resources Green Exploitation, School of Chemical Engineering & Technology,  
China University of Mining & Technology, Jiangsu, 221116, China)

**Abstract:** The extreme electronegativity of fluorine can change the intrinsic reactivity of carbon materials by reconstructing the carbon  $\pi$ -conjugation system through its electrons, which may have potential use in energy storage systems. However, high fluorine doping levels often lead to reduced surface polarity and electrolyte wettability, which limits their applicability. Herein, fluorine-doped carbon nanosheets with both a high fluorine content (6.10%, atomic percent) and amphiphilicity were fabricated from ethylene tar pitch by a novel microwave-assisted ionic liquid intensification strategy within a remarkably short time (20 min). During microwave treatment, the ionic liquid served as a heating medium, enabling a rapid temperature increase ( $100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) through microwave absorption, thus ensuring efficient synthesis. When this material is used as a separator coating, the electrolyte wettability is much better. Meanwhile, the inherent covalent C–F bonds facilitate the formation of a LiF-rich solid electrolyte interphase layer upon lithiation, promoting uniform lithium deposition and suppressing dendrite growth as well as the formation of dead Li. The assembled lithium metal batteries had a high Coulombic efficiency retention ( $\geq 98.9\%$  after 1200 cycles), ultra-long cycling stability (3400 h at  $1\text{ mA cm}^{-2}$ ) and excellent full battery performance. This work suggests new approaches to the synthesis and uses of novel fluorine-doped carbon materials.

**Key words:** Fluorine doping; Amphiphilic carbon; Microwave; Ionic liquids; Lithium metal anodes

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (22308370), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20231082), and the China Postdoctoral Science Foundation (2025T180323, 2023M733753).

**Corresponding authors:** Xiao Jian, Lecturer.

Zhao Yunpeng, Professor