

# 柚子皮基钠离子电池硬碳孔结构的调控及其储钠性能研究

张京涛, 吉 闫, 左宇程, 邹飞杨, 葛志清, 陈召勇\*  
(长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410114)

**摘要:**以氧化镁为模板,将葡萄糖酸镁和柚子皮粉混合低温预烧生成碳复合材料的前驱体,并进一步通过高温碳化制备多孔结构硬碳材料。通过 XRD、SEM、FT-IR、XPS 和 BET 对复合材料进行表征分析,表明氧化镁作为模板制备了具有明显多孔结构的柚子皮基硬碳。对组装的钠离子电池进行循环伏安(CV)、电化学阻抗(EIS)及电化学充放电测试,结果表明,在 30 mA/g 的电流密度下,电池放电容量达到 400 mAh/g。

**关键词:**硬碳;多孔结构;钠离子电池;模板法

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)09-0114-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.022

## Regulating pore structure of shaddock peel-based hard carbon for sodium ion battery and study on sodium storage performance

ZHANG Jing-tao, JI Yan, ZUO Yu-cheng, ZOU Fei-yang, GE Zhi-qing, CHEN Zhao-yong\*

(School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** Using magnesium oxide as a template, magnesium gluconate and shaddock peel powder are mixed and pre-calcined at low temperature to form the precursor of carbon composite materials, which is further carbonized at high temperature to obtain porous structured hard carbon materials. The composite is characterized through XRD, SEM, FT-IR, XPS and BET analysis, and it is proved that shaddock peel-based hard carbon with obvious porous structure is prepared with magnesium oxide as the template. Through cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and electrochemical charging and discharging tests, it is found that the discharge capacity of the battery can reach 400 mAh·g<sup>-1</sup> under a current density of 30 mA·g<sup>-1</sup>.

**Key words:** hard carbon; porous structure; sodium ion battery; template method

迄今为止,锂离子电池(LIBs)是应用最广泛的储能电池之一<sup>[1]</sup>。然而,由于锂资源有限,锂电池无法满足电动汽车和电网级储能持续发展的需求<sup>[2]</sup>。相比之下,钠离子电池(SIBs)钠资源具有丰富、生产成本相对较低的优势<sup>[3-4]</sup>。此外,钠与锂在元素周期表上属于同一族,具有相似的物理化学性质,SIBs的工作机制与LIBs非常相似<sup>[5]</sup>。因此,大规模发展钠离子电池有望满足电动汽车和电网级储能的需求。

然而,实现SIBs规模化应用的最大挑战之一是缺乏合适的负极材料<sup>[6]</sup>。由于钠离子的直径比锂离子大,以及石墨层和钠离子之间的热力学不相容<sup>[7]</sup>。因此,作为锂离子电池中最常用的负极材料,石墨材料的储钠能力较差,不适合用于钠离子电池。具有大层间距和无序结构的非晶态硬碳有望成

为SIB负极的替代材料。在SIB中,硬碳的放电/充电曲线分为0.1V以下的平台区和0.1V以上的斜坡区<sup>[8-9]</sup>。平台区是由于部分钠离子插入到石墨烯片之间和孔隙中,斜坡区主要是由于结构缺陷和边缘吸附<sup>[10]</sup>。此外,来自0.1V以下的平台区可以提供硬碳一半以上的容量。

目前已经探索了多种材料作为SIB的负极。其中,由无序堆积的石墨晶体、缺陷和微孔构成的硬碳适合可逆容纳寿命长、电极电位低的钠离子<sup>[11-12]</sup>。从生物质中提取硬碳不仅可以实现低成本,而且可以减轻环境污染。此外,高纤维素含量的生物质材料碳化后的产率会比较高<sup>[13]</sup>。

对硬碳材料改性有不同的策略,包括杂原子掺杂(如氮和硫)<sup>[14-15]</sup>、形态设计<sup>[16]</sup>等,以改善硬碳的电化学性能。虽然孔径分布被认为与钠离子在硬碳

收稿日期:2023-12-08;修回日期:2024-07-10

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51874048);国家自然科学基金青年基金项目(21905278)

作者简介:张京涛(1997-),男,硕士生,研究方向为钠离子电池硬碳负极材料,1803037253@qq.com;陈召勇(1974-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为先进电池与材料,通讯联系人,chenzhaoyongcioc@126.com。

中的储存和扩散有关<sup>[17]</sup>。然而,硬碳的微孔结构控制很少受到关注,微孔对钠离子储存的详细影响仍存在争议。如传统观点认为低电位(低于 0.1 V)容量可归因于微孔吸附,类似于硬碳中  $\text{Li}^+$  的储存。相反,钠离子插入有助于提高低电位容量<sup>[18]</sup>。因此,理清孔隙结构演化与钠离子储存的关系,对全面了解钠离子在硬碳中的储存机制具有重要意义。

对硬碳材料进行造孔,文献已经进行了报道,如 2019 年, Meng 等<sup>[19]</sup>采用酚醛树脂(PF)作为碳前驱体,乙醇(EtOH)作为成孔剂,在进一步炭化之前,通过溶剂热过程对其相对含量进行精确的化学调控,得到了具有合适微观结构的碳负极。发现 EtOH 的作用在于产生蒸汽,从而在交联的基体之间形成孔洞。所获得的最佳负极具有约 410 mAh/g 的高钠存储容量。2021 年, Luo 等<sup>[20]</sup>受淀粉与碘结合蓝色现象的启发,以淀粉为碳源,引入碘作为造孔剂,带来更多的孔隙结构和掺杂杂原子。据我们所知,碘作为增孔剂增加碳的比表面积是首次报道。当温度达到一定值时,碘能够通过升华引入更多的微孔,从而扩大比表面积和比容量。

笔者以柚子皮为碳源、葡萄糖酸镁为造孔剂,研究了柚子皮和葡萄糖酸镁按不同比例对氧化镁晶体大小、硬碳孔结构和储钠性能的影响。另外比较了 2 种混合工艺即干粉粉末混合和溶液混合对葡萄糖酸镁的分散状态的影响。

## 1 材料与试剂

磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产;超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;循环水式多用真空泵,米函科技有限公司生产;真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;手套箱,上海米开罗那机电技术有限公司生产;电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;充放电测试仪,深圳市新威尔电子有限公司生产;X 射线衍射仪,德国布鲁克 D8 生产;扫描电子显微镜,日本生产;EDS,阿美特克材料分析部生产;红外光谱仪、全自动比表面及孔隙分析仪,美国康塔生产;管式炉,OTF-1200X 型,合肥科晶材料技术有限公司生产;2000℃ 温度可控型感应加热炉,合肥科晶材料技术有限公司生产。

柚子皮,淘宝广东梅州市生产;葡萄糖酸镁,阿拉丁生产;盐酸,成都市科隆化学品有限公司;实验室用水均为去离子水。

## 2 实验方法

### 2.1 柚子皮基孔结构调整硬碳负极的制备

柚子皮和葡萄糖酸镁按 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 的不同质量比例,通过 2 种混合方法进行混合;用研钵和研杵机械混合起始物料粉末(称为“混粉”法);将葡萄糖酸镁溶解在去离子水中,再放入柚子皮粉,过滤,干燥。把样品放入管式炉中,在氩气气氛下升温到 600℃,升温速率是 5℃/min,保温 2 h。将得到的预烧样品用盐酸溶液进行酸洗,搅拌 12 h,将得到的悬浊液超声 1 h 后,进行抽滤,用去离子水清洗到中性,放入真空干燥箱中 100℃ 干燥 12 h。将得到的黑色粉末放入 2 000℃ 温度可控型感应加热炉中,在氩气气氛下,以 10℃/min 的升温速率升温到 1 400℃,保温 2 h,自然冷却至室温,得到硬碳样品。对样品进行编号分别为 HC-湿法 3:1、HC-湿法 2:1、HC-湿法 1:1、HC-湿法 1:2、HC-湿法 1:3;HC-干法 3:1、HC-干法 2:1、HC-干法 1:1、HC-干法 1:2、HC-干法 1:3。

### 2.2 钠离子电池组装

将制备的材料作负极材料,与乙炔黑、PVDF(粘结剂)以质量比 8:1:1 磨成浆料,真空干燥箱内 80℃ 过夜干燥。在手套箱(高纯氩气氛、水和氧的质量分数 < 0.01 μg/g)中组装 CR2025 钠离子扣式电池。组装过程为正极壳—含有活性物质的极片—隔膜(What man GF/D)—电解液(1 mol/L  $\text{NaPF}_6$  in DIGLYME)—钠片(阿拉丁,直径 14 mm)—镍网—负极壳,最后用压片机在 650 kg 的压力下压制扣式电池,进行电化学测试。

## 3 结果与分析

### 3.1 SEM 分析

对柚子皮终烧后与柚子皮造孔终烧后的对比样品进行扫描电镜分析,如图 1 所示。从图 1(a)、图 1(b)中可以看出,未造孔的柚子皮样品呈现出不规则的形状,样品表面看不到孔,呈现出层状结构。从图 1(c)、图 1(f)中可以看出,造孔后的样品相比未造孔的样品,表面具有少量的多孔结构,这是因为葡萄糖酸镁在煅烧中生产  $\text{MgO}$  纳米颗粒掺杂进入了样品中,在经过酸洗后, $\text{MgO}$  纳米颗粒可以通过酸洗处理部分浸出,然后在 1 400℃ 后处理过程中,通过碳还原  $\text{MgO}$  和生成的 Mg 金属蒸发,剩余的  $\text{MgO}$  可以完全去除,导致碳中形成  $\text{MgO}$  大小的孔结构。

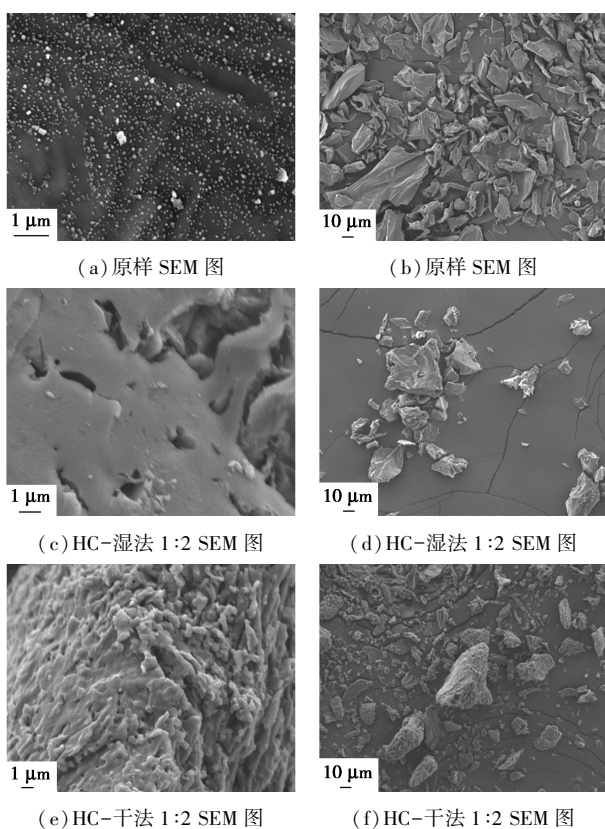
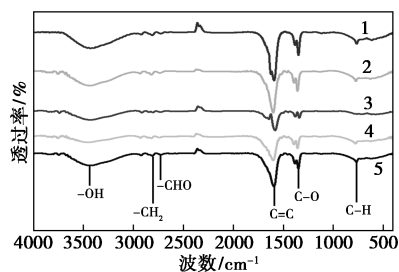


图 1 不同改性硬碳样品的 SEM 图

### 3.2 红外光谱分析

HC 和不同比例造孔样品的红外光谱如图 2 所示。为了便于分析,将不同比例造孔剂进行造孔的样品与未造孔的样品进行对比,从图 2 中可以看出,拉伸振动的 6 个显著峰分别为—OH( $3\ 450\text{ cm}^{-1}$ )、—CH<sub>2</sub>( $2\ 810\text{ cm}^{-1}$ )、醛基 C—H( $2\ 720\text{ cm}^{-1}$ )、C=C( $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ )、C—O( $1\ 300\text{ cm}^{-1}$ )和 C—H( $775\text{ cm}^{-1}$ )。随着柚子皮和葡萄糖酸镁质量比的改变,峰值强度明显发生了改变。此外,在湿法造孔过程中,由于造孔样品中没有观察到新的吸收峰,说明湿法造孔没有发生其他化学反应。



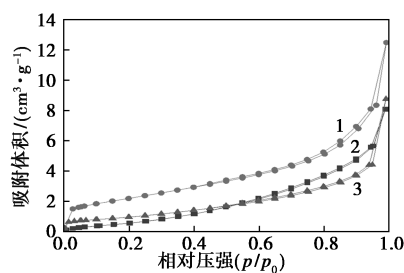
1—HC-干法 1:1;2—HC-湿法 1:1;3—HC-干法 1:2;  
4—HC-干法 2:1;5—HC-湿法 2:1

图 2 红外光谱图

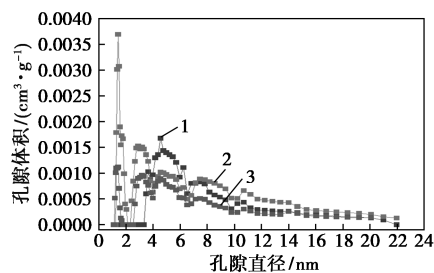
### 3.3 比表面积分析

原样、HC-湿法 1:2、HC-干法 1:2 的氮吸脱附

曲线及孔径分布如图 3 所示。从图 3 中可以看出,由于炭是由柚子皮在高温下热解制备,预烧进行了活化处理,形成了大量微孔和介孔。柚子皮原样的比表面积仅为  $2.526\text{ m}^2/\text{g}$ ,HC-湿法 1:2 样品的比表面积为  $8.012\text{ m}^2/\text{g}$ ,HC-干法 1:2 样品的比表面积为  $3.651\text{ m}^2/\text{g}$ 。产生的这些微孔和介孔的原因是葡萄糖酸镁在煅烧中生产 MgO 纳米颗粒掺杂进入了样品中,经过酸洗,MgO 纳米颗粒可以部分浸出,然后在  $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$  后处理过程中,通过碳还原 MgO 和生成的 Mg 金属蒸发,剩余的 MgO 可以完全去除,导致碳中形成类似大小的空孔。



(a) 氮气吸脱附曲线



(b) 孔径大小分布

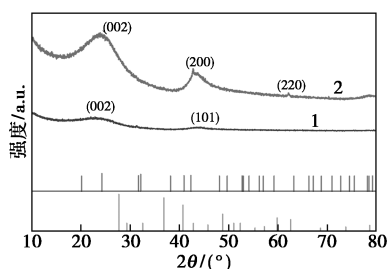
1—原样;2—HC-湿法 1:2;3—HC-干法 1:2

图 3 改性硬碳样品氮气吸脱附曲线及孔径大小分布图

### 3.4 XRD 分析

样品的 XRD 的测试结果如图 4 所示,从图 4 中可以看出,2 个材料峰形基本相似,大约在  $23^\circ$  和  $44^\circ$  均出现较宽的衍射峰,分别对应典型石墨微晶体的(002)和(101)晶面,表明多孔硬碳样品中同时存在着无定形碳和石墨微晶体。用布拉格方程  $2d\sin\theta = n\lambda$  计算出原样样品和改性硬碳材料(002)晶面的层间距  $d_{002}$  分别为  $0.38\text{ nm}$  和  $0.37\text{ nm}$ ,但均大于石墨平均层间距  $0.335\text{ nm}$ ,有利于钠离子的插入。对原样样品改性时,(002)晶面的特征峰明显向左偏移,原样样品在(002)晶面的衍射角大约为  $22.6^\circ$ ,改性硬碳样品在(002)晶面处相应的衍射角大约为  $24.1^\circ$ ,改性硬碳样品在(002)晶面衍射角增大了  $1.5^\circ$ ,硬碳材料的层间距变大。

然而原样样品(101)晶面的衍射宽峰比较弱,说明碳材料中含有较少的石墨微晶体。

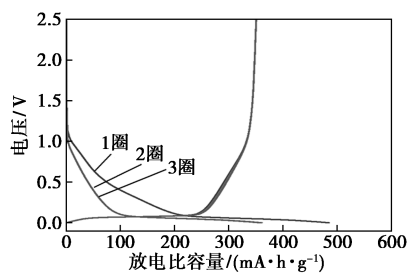


1—原样;2—HC-湿法 1:2

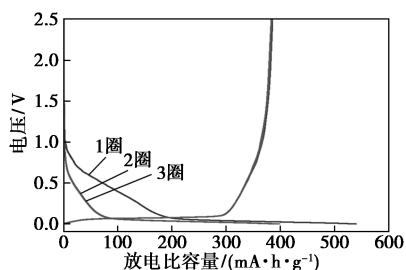
图4 HC-600-1400 和改性硬碳样品的 XRD 图谱

### 3.5 电化学性能分析

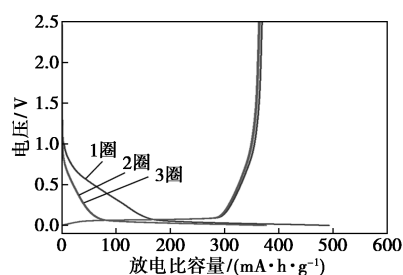
将3个样品作为钠离子电池负极对其进行电化学测试,结果如图5所示。从图5(a)~图5(c)中可以看出,原样、HC-湿法 1:2、HC-干法 1:2在 0.1 V 处出现平台,改性后的放电平台得到延展,原样电池的首次放电比容量及充电比容量分别为 484.49、350 mAh/g,首次库伦效率为 72.24%。HC-湿法 1:2 电池的首次放电比容量及充电比容量分别为 554.73、403.4 mAh/g,首次库伦效率为 72.72%; HC-干法 1:2 电池的首次放电比容量及充电比容量分别为 500.97、375.87 mAh/g,首次库伦效率为 75.03%。较低的容量保持率是因为电解液发生了分解以及生成了不可逆的固体电解质界面膜。从图5(d)~图5(f)中可以看出,HC-湿法 1:2 负极表现出优异的循环稳定性,在 300 mA/g 电流密度下,电池的可逆容量为 322.15 mAh/g,即使在进行 95 次



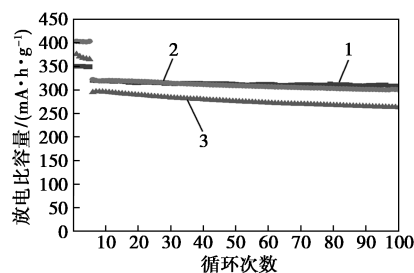
(a) 原样充放电曲线



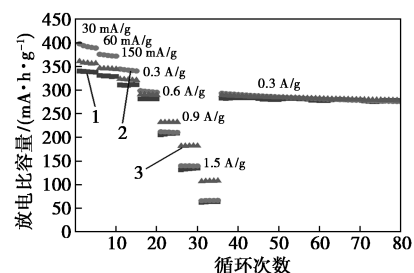
(b) HC-湿法 1:2 充放电曲线



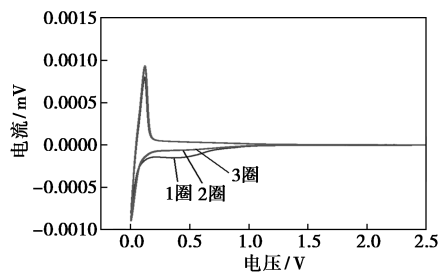
(c) HC-干法 1:2 充放电曲线



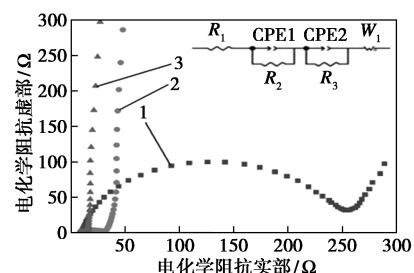
1—原样;2—HC-湿法 1:2;3—HC-干法 1:2  
(d) 大电流循环性能对比图



1—原样;2—HC-湿法 1:2;3—HC-干法 1:2  
(e) 倍率循环性能对比图



(f) HC-湿法 1:2 样品 CV 图



1—原样;2—HC-湿法 1:2;3—HC-干法 1:2  
(g) 阻抗对比图

图5 原样、HC-湿法 1:2、HC-干法 1:2 的电化学测试结果

循环后,可逆容量为 301.22 mAh/g,容量保持率为 93.5%。相对于原样,在同电流密度下循环 100 次后的可逆容量为 287.97 mAh/g 以及样品 HC-干法 1:2 的可逆容量为 263.58 mAh/g,改性材料表现出其高容量优势。同样地,相同比例下,湿法制备的样品比干法制备的样品的电池性能有所提升,这是因为湿法能够使葡萄糖酸镁分散的更加均匀,抑制了结晶,控制了孔径生长,更有利于钠离子的嵌入脱出。从图 5(f) 中可以看出,HC-湿法 1:2 样品相比原样、HC-干法 1:2 在倍率性能上得到了极大改善,在 30 mA/g 的电流密度下可以达到 400 mAh/g 的可逆容量。

从图 5(g) 中可以看出,经过湿法造孔的 HC-湿法 1:2 样品的阻抗比原样的阻抗小。这是因为孔隙的增加会促进钠离子扩散,从而使得电极材料的电阻值减小。

#### 4 结论

以氧化镁为模板,通过模板法在低温预烧和高温终烧制备了多孔柚子皮基硬碳。通过 SEM 和 BET 等手段表征了所制备的产物具有显著的多孔特征。用改性的柚子皮硬碳作钠离子电池负极,表现出优异的循环稳定性。在 30 mA/g 电流密度下,电池的可逆容量为 403.4 mAh/g,300 mA/g 下 95 次循环后,可逆容量为 301.22 mAh/g,容量保持率为 93.5%。通过用葡萄糖酸镁造孔的方法调控硬碳的孔结构,使得更多的位点适合钠离子嵌入脱出,电池的性能得到了明显的提升。

#### 参考文献

- [1] Schmuck R, Wagner R, Horpel G, *et al.* Performance and cost € of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries[J]. *Nat Energy*, 2018, (3): 267-278.
- [2] Lee B, Paek E, Mitlin D, *et al.* Sodium metal anodes: Emerging solutions to dendrite growth[J]. *Chem Rev*, 2019, 119: 5416-5460.
- [3] Hwang J Y, Myung S T, Sun Y K. Sodium-ion batteries: Present and future[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3529-3614.
- [4] Lee M, Hong J, Lopez J, *et al.* High-performance sodiumorganic battery by realizing four-sodium storage in disodium rhodizonate[J]. *Nat Energy*, 2017, (2): 861-868.
- [5] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334: 928-935.
- [6] Sun N, Liu H, Xu B. Facile synthesis of high performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 20560-20566.
- [7] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, *et al.* Research development on sodium-ion batteries[J]. *Chem Rev*, 2014, 114: 11636-11682.
- [8] Anji Reddy M, Helen M, Groß A, *et al.* Insight into sodium insertion and the storage mechanism in hard carbon[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, (3): 2851-2857.
- [9] Wang G, Shao M, Ding H, *et al.* Multiple active sites of carbon for high-rate surface-capacitive sodium-ion storage[J]. *Angew Chem*, 2019, 131: 13584-13589.
- [10] Kim D Y, Li O L, Kang J. Novel synthesis of highly phosphorus-doped carbon as an ultrahighrate anode for sodium ion batteries[J]. *Carbon*, 2020, 168: 448-457.
- [11] Wu L, Buchholz D, Vaalma C, *et al.* Apple-biowaste-derived hard carbon as a powerful anode material for na-ion batteries[J]. *Chem-ElectroChem*, 2016, (3): 292-298.
- [12] Luo W, Schardt J, Bommier C, *et al.* Carbon nanofibers derived from cellulose nanofibers as a long-life anode material for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Mater Chem A*, 2013, (1): 10662-10666.
- [13] Li Y M, Hu Y S, Titirici M M, *et al.* Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, (6): 1600659.
- [14] Yang J, Zhou X, Wu D, *et al.* S-doped N-rich carbon nanosheets with expanded interlayer distance as anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2017, 16: 1604108.
- [15] Li J, Han L, Zhang D F, *et al.* N, S co-doped porous carbon microtubes with high charge/discharge rate for sodium-ion batteries[J]. *Inorg Chem Front*, 2019, 6: 2104-2111.
- [16] Yin L, Wang Y, Han C, *et al.* Self-assembly of disordered hard carbon/graphene hybrid for sodium-ion batteries[J]. *Power Sources*, 2016, 305: 156-160.
- [17] Xiao L F, Lu H Y, Fang Y J, *et al.* Lowdefect and low-porosity hard carbon with high coulombic efficiency and high capacity for practical sodium ion battery anode[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703238.
- [18] Lu H Y, Ai F X, Jia Y L, *et al.* Exploring sodium-ion storage mechanism in hard carbons with different microstructure prepared by ball-milling method[J]. *Small*, 2018, 14: 1802694.
- [19] Meng Q S, Lu Y X, Ding F X, *et al.* Tuning the closed pore structure of hard carbons with the highest Na storage capacity[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2608-2612.
- [20] Luo X D, Wang Y, Shen Z F, *et al.* Construction of hierarchically porous biomass carbon using iodine as pore-making agent for energy storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 599: 351-359.
- [21] Morishita T, Tsumura T, Toyoda M, *et al.* A review of the control of pore structure in Mgo-templated nanoporous carbons[J]. *Carbon*, 2010, 48: 2690-2707. ■