文章编号: 1007－4252(2024)06－0336－05 DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0048

糖类硬炭材料的制备与储钠性能研究

戴邵洋, 宋皓炜, 周伟健, 付千慧, 刘　鹏*, 刘道晟, 王　凤, 邓健秋
(桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林, 541004)

摘要: 以不同分子量的糖类为原料, 采用高温碳化方法制备一系列糖基硬炭负极材料。通过 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱和扫描电子显微镜(SEM)对其微观结构进行了分析, 并制备了硬炭电极来测试其储钠性能。结果表明, 高分子量的淀粉硬炭具有更大的碳层间距和无序度, 从而表现出更高的可逆容量为 273.2 mAh g^{-1}。经过 100 次循环后, 淀粉硬炭电极仍然保持着 252.8 mAh g^{-1} 的可逆容量, 容量保持率达到 92.5%。

关键词: 硬炭; 钠离子电池; 糖类; 负极; 电化学性能
中图分类号: TQ152　　**文献标志码:** A

Study on preparation and sodium storage properties of carbohydrate hard carbon materials

DAI Shao-yang, SONG Hao-wei, ZHOU Wei-jian, FU Qian-hui, LIU Peng*, LIU Dao-sheng, WANG Feng, DENG Jian-qiu
(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The sugar-based hard carbon cathode materials are synthesized via high-temperature carbonization using sugars with varying molecular weights as precursors. The microstructure is characterized using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). Subsequently, hard carbon electrodes are fabricated to evaluate their sodium storage performance. The results demonstrate that the starch-derived hard carbon with a high molecular weight exhibits larger interlayer spacing and increased disorder, resulting in a higher reversible capacity of 273.2 mAh g^{-1}. Even after 100 cycles, the starch-derived hard carbon electrode maintains a reversible capacity of 252.8 mAh g^{-1} with an impressive capacity retention rate of 92.5%.

Key words: hard carbon; sodium ion battery; sugars; negative electrode; electrochemical performance

收稿日期: 2024−11−29;　　**修订日期:** 2024−12−29
基金项目: 广西自然科学基金项目 (2024GXNSFBA010137), 广西科技重点专项 (桂科 AA24263059), 大学生创新创业项目 (C24CLM07CL16), 研究生创新创业项目(C24CLF08CL02).
作者简介: 戴邵洋(2000—), 男, 在读硕士研究生, 主要研究方向为材料计算(E-mail: syangdai@163.com).
通信作者: 刘　鹏(1989—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为储能材料(E-mail: kliupeng@163.com).

0　引言

锂资源的稀缺与分布不均始终是高性能锂离子电池的潜在隐患, 限制了其在大规模储能领域的应用。相比之下, 钠离子电池与锂离子电池具有相似的结构与机理, 因其含量丰富、分布广泛、成本低廉而越来越受到重视[1]。然而, 由于钠离子的半径较大, 传统的石墨材料难以形成稳定的 Na-C 化合物[2]。因此, 亟需开发能够满足钠离子电池要求的新型负极材料。

在众多负极材料中, 硬炭因其高容量、低成本和高稳定性等优势脱颖而出, 以生物质为前驱体制备硬炭材料更是受到推崇[3]。相比于树脂或沥青前驱体, 生物质具有绿色环保、可持续、成本低、工艺简单等优势。尤其是生物质多孔的组织形貌和自掺杂效应, 可以显著提升生物质硬炭的容量和动力学性能[4]。例如甘蔗渣、椰壳、秸秆、淀粉等衍生硬炭均表现出优异的储钠性能。其中, 淀粉具有典型的多糖结构 $(C_6H_{10}O_5)_n$, 是一种高纯度、可再生、环保的碳源[5]。并且, 淀粉的来源广泛, 如玉米、马铃薯、小麦和水稻等均可提供淀粉。但是, 淀粉属于非芳香族多糖, 其热稳定性差, 在直接热解过程中容易熔融起泡, 导致结构崩溃, 产碳率低[6]。因此, 通常采用预氧化交联技术, 增强淀粉结构的稳定性。同时, 淀粉硬炭中显著增加的微孔和缺陷可以提升储钠容量[7]。此外, 酯化反应和溶剂热也是稳定淀粉结构和提高碳收率的有效方法[8, 9]。尽管如此, 淀粉在热解过程中, 不可避免会发生热解, 伴随有大量低分子量糖类的生成, 并最终共同碳化形成糖基硬炭[10]。因此, 研究淀粉衍生的不同分子量糖基硬炭的微观结构与储钠性能, 对于淀粉硬炭的性能优化是十分重要的。

基于此, 本工作选取具有相同多糖结构单元的葡萄糖、蔗糖和淀粉为研究对象, 通过一步碳化工艺, 成功制备了糖基硬炭材料。详细分析了系列硬炭的微观结构、储钠性能及其动力学, 为淀粉硬炭的改性优化提供了宝贵的经验。

1　实验部分

1.1　材料及电极制备

将 10 g 葡萄糖、蔗糖和淀粉聚合物药品分别放入干净的石墨方舟中, 并将其置于管式炉中, 在氮气氛围下以每分钟 5 ℃ 的速率升温至 1 500 ℃, 保持 2 h 保温后, 待随炉冷却后取出产物。进行研磨后, 便得到葡萄糖硬炭材料、蔗糖硬炭材料和淀粉硬炭材料, 并将其分别命名为 HC-GL, HC-SU 和 HC-ST。

硬炭电极的制备: 将硬炭材料与海藻酸钠按质量比 9∶1 混合均匀并研磨, 以水为分散剂进行制浆, 涂布在铜箔上, 再转移至 80 ℃ 的真空烘箱中干燥 12 h。以硬炭电极为负极, 钠箔为对电极, 聚丙烯微孔膜 (Celgard 2400) 为隔膜, 1 mol L^{-1} 的 $NaPF_6$ Diglyme 为电解液, 组装 CR2032 扣式电池。

1.2　表征与测试

采用 X 射线衍射仪 (D8-ADVANCE) 表征硬炭的晶体结构。通过拉曼显微镜 (LabRAM HR Evolution, HORIBA) 采集硬炭的拉曼光谱。采用扫描电镜 (SEM, JSM-7610F) 研究硬炭产物的微观形貌。通过激光粒度仪 (Malvern Mastersizer 3000) 测试粉末粒径。采用充放电测试仪 (LAND) 对电池进行充放电测试, 在辰华电化学工作站 (CHI700E) 进行循环伏安测试和交流阻抗测试。

2　结果与讨论

2.1　结构与形貌分析

图 1(a) 展示了不同分子量的糖类化合物的结构式。葡萄糖、蔗糖和淀粉具有相似的结构单元, 但聚合程度不同。它们衍生出来的硬炭材料的 X 射线衍射 (XRD) 图谱如图 1(b) 所示。HC-GL、HC-SU 和 HC-ST 材料都有两个明显特征峰, 位于约 23°和 43°处, 分别对应硬炭结构中的 (002) 和 (100) 晶面[11]。随着前驱体分子量增加, (002) 特征峰向较小的角度偏移。根据布拉格方程, 可以计算出 (002) 峰对应层间距 d_{002} 的大小。HC-GL、HC-SU 和 HC-ST 材料的碳层间距分别为 0.383 nm、0.392 nm 和 0.401 nm (表 1)。可见, 随着前驱体分子量的增加, 衍生硬炭材料的碳层间距也会增加, 而较大的碳层间距有利于钠离子的嵌入和脱出。钠离子较大的尺寸 (Na^+: 0.102 nm, Li^+: 0.076 nm), 导致其在碳基材料中的嵌入/脱出动力学过程较为缓慢。钠离子的存储涉及一个复杂的“吸附-嵌入-填孔”多步反应机制。首先, 用于扩大支撑碳层间距的杂原

子、表面官能团等为钠离子提供了快速吸附的活性位点。其次，增大的碳层间距为钠离子的进一步嵌入及其后续扩散提供了更为有利的通道[12, 13]。

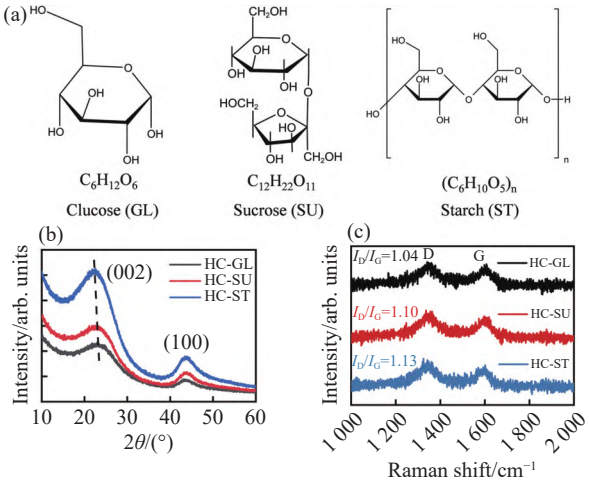

图 1 (a) 葡萄糖 (Clucose)、蔗糖 (Sucrose) 和淀粉 (Starch) 的结构式。(b)HC-GL、HC-SU 和 HC-ST 硬炭材料的 XRD 图谱。(c) 上述 3 种材料的 Raman 光谱图。

Fig. 1 (a) Structural formulas of glucose, sucrose, and starch. (b) XRD patterns of HC-GL, HC-SU and HC-ST hard carbon. (c) Raman spectra of these three materials.

表 1 HC–GL、HC–SU 和 HC–ST 材料的结构参数

Table1 Structural parameters of HC-GL, HC-SU, and HC-ST

样品名称	中值粒径/μm	(002)峰的峰位/°	d_{002} /nm	I_D/I_G
HC-GL	22.0	23.1	0.383	1.04
HC-SU	22.5	22.7	0.392	1.11
HC-ST	21.1	22.1	0.401	1.13

图 1(c)为 HC-GL、HC-SU 和 HC-ST 材料的拉曼光谱图。位于 1341 cm^{-1} 附近的 D 峰和 1592 cm^{-1} 附近的 G 峰分别对应于碳原子缺陷振动和碳原子 sp2 杂化的面内伸缩振动[14]。因此，可以通过对两者强度的比较来评估材料的有序程度。HC-GL、HC-SU 和 HC-ST 材料的 I_D/I_G 比值分别为 1.04、1.10 和 1.13 (表 1)。显然，随着前驱体分子量的增加，衍生硬炭的无序度也随之增加。硬炭的微观结构由石墨微畴和非晶区组成，它们相互交织形成大量的微孔和微缺陷，并提供丰富的钠储存位点[14, 15]。硬炭的无序度越大，暴露出来的结构缺陷、碳边缘和杂原子等就越多，而这些位置可以为钠离子的可逆吸附提供丰富的位点。此外，更高的无序度意味着石墨微畴排列更加随机，易于形成丰富的微孔。因此，高无序度硬炭可以为钠离子存储提供丰富的活性位点和微孔，有利于提升储钠容量。硬炭材料的具体结构参数如表 1 所示。

图 2 为 HC-GL、HC-SU 和 HC-ST 材料的 SEM 图。这 3 种炭材料均呈无规则块状，无明显孔隙结构，颗粒大小在 5-60 μm 之间。此外，HC-ST 的中值粒径 D_{50} 略小于 HC-GL、HC-SU，有利于提升粉末振实密度，改善加工性能。

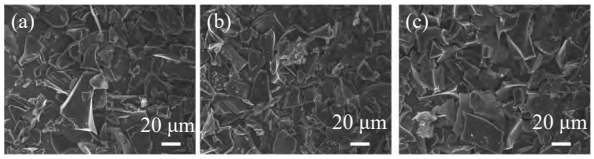

图 2 (a) HC-GL、(b) HC-SU 和 (c) HC-ST 材料的 SEM 图。

Fig. 2 SEM images of HC-GL (a), HC-SU (b), and HC-ST (c).

2.2 电化学性能分析

图 3 是利用 HC-GL, HC-SU 和 HC-ST 三种硬炭所制备的电极的循环伏安曲线和充放电曲线。循环伏安测试的扫描速率为 0.1 mV s^{-1}，电压范围为 0.01-2.0 V。3 种硬炭电极的前 3 圈循环伏安曲线如图 3(a)、(c)和(d)所示。它们表现出类似的曲线形状，其中位于 0.01 V 的还原峰和 0.13 V 的氧化峰分别对应钠离子在硬炭中的嵌入和脱出反应。显然，HC-ST 具有更尖锐的氧化/还原峰，表明在低电压区域，大量的钠离子参与了反应，这有利于提升电极平台容量。此外，前 3 圈的循环伏安曲线均较好地重合在一起，意味着 3 款硬炭电极材料均具有较高的首效与循环稳定性。电极的充放电曲线展现在图 3(b)、(d)和(f)中。HC-GL, HC-SU 和 HC-ST 电极的首次充电容量分别为 227.3、240.9 和 273.9 mAh g^{-1}；首次放电容量分别为 277.7、289 和 295.1 mAh g^{-1}；相应的首次库伦效率分别为 81.9%、83.4% 和 92.8%；基于硬炭“吸附-嵌入-填孔”的储钠机理，可以将放电容量分为斜坡区容量和平台容量，处于低电压区域的平台容量有利于提升电池的能量密度[16, 17]。HC-GL, HC-SU 和 HC-ST 电极的平台容量分别为 191.0、192.5 和 219.5 mAh g^{-1}，平台容量对总容量的占比分别为 68.8%、66.6% 和 74.3%。可见，HC-ST 电极具有高的放电容量和首效，且平台容量占比高，其储钠性能显著优于 HC-GL 和 HC-SU电极。

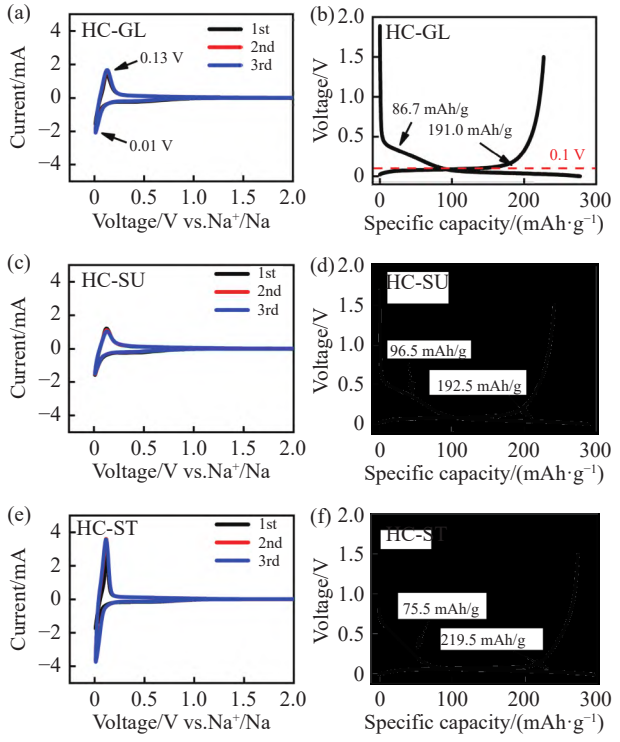

图 3　HC-GL 电极的循环伏安曲线(a)和充放电曲线(b)。HC-SU 电极的循环伏安曲线(c)和充放电曲线(c)。HC-ST 电极的循环伏安曲线(e)和充放电曲线(f)。

Fig. 3 Cyclic voltammetry curves (a) and charge-discharge curves (b) of HC-GL electrode. Cyclic voltammetry curves (c) and charge-discharge curves (d) of HC-SU electrode. Cyclic voltammetry curves (e) and charge-discharge curves (f) of HC-ST electrode.

图 4(a)显示了 3 种硬炭电极在 50 mA g^{-1} 电流密度下的循环性能。100 圈循环后, HC-GL、HC-SU 和 HC-ST 电极的放电比容量分别为 231.9, 236.4, 和 252.8 mAh g^{-1}, 对应的容量保持率为 83.5%, 81.8% 和 85.9%。此外, 电极的倍率性能如图 4(b)所示。在 1 A g^{-1} 的大电流密度下, HC-GL、HC-SU 和 HC-ST 电极的放电比容量分别为 93.4、100.3 和 124.6 mAh g^{-1}。显然, HC-ST 电极不仅小电流放电容量和容量保持率较好, 而且其倍率性能也是最优的。这是因为, HC-ST 较大的碳层间距和无序度有利于钠离子的快速脱嵌。此外, 电极交流阻抗谱也验证了这一点(图 4(c))。尼奎斯特曲线中半圆的直径反映电子转移阻抗的大小。如图中的橙色曲线所示, 通过等效电路拟合, HC-GL、HC-SU 和 HC-ST 电极的转移阻抗分别为 484、987 和 55 Ω。较小的转移电阻, 有利于载流子快速转移, 并降低了极化对电极的影响[18, 19]。

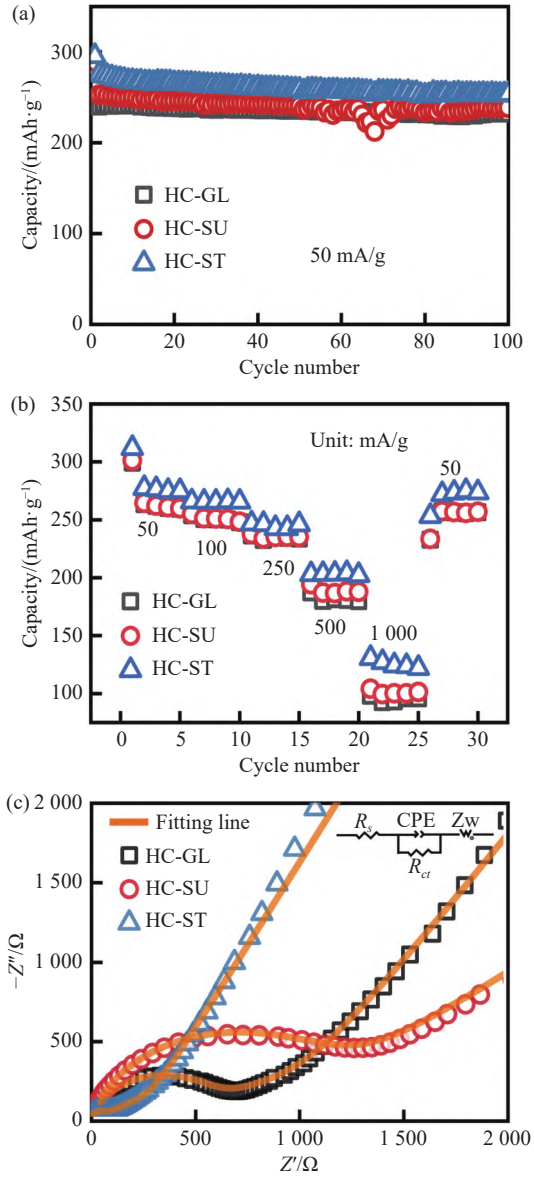

图 4　HC-GL、HC-SU、HC-ST 电极的循环曲线 (a)、倍率曲线 (b) 和交流阻抗谱 (c)。

Fig. 4 Cycle curves (a), Rate curve (b) and AC impedance spectrum (c) of HC-GL, HC-SU, and HC-ST electrodes.

3　结论

本文以不同分子量糖类为前驱体原料, 通过高温碳化制备了硬炭材料, 并测试了其储钠性能。随着前驱期分子量的增加, 衍生硬炭电极的电化学性能显著提升。其中, 淀粉衍生硬炭电极具有最高的可逆容量 273.2 mAh g^{-1}, 其首次库仑效率高达 92.8%; 经过 100 次循环后, 淀粉衍生硬炭电极的可逆容量仍为 252.8 mAh g^{-1}, 容量保持率高达 92.5%。这归因于大分子量的淀粉衍生硬炭较大的碳层间

距和无序度，有利于钠离子的存储和快速脱嵌。反之，低分子量的糖类衍生硬炭表现出欠佳的储钠容量和倍率性能。因此，在淀粉高温碳化过程中应尽力避免低分子量糖类的产生。

参考文献：

[1] Yu T, Li G, Duan Y, et al. The research and industrialization progress and prospects of sodium ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 958: 170486.

[2] Chen X, Zhang Y, Zhang H, et al. An ecofriendly and universal strategy to balance the active sites and electrical conductivity of biomass-derived carbon for superior lithium storage[J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47(29): 13945-13951.

[3] El Moctar I, Ni Q, Bai Y, et al. Hard carbon anode materials for sodium-ion batteries[J]. Functional Materials Letters, 2018, 11(6): 1830003.

[4] Jin Y H, Shi Z Y, Han T, et al. From waste biomass to hard carbon anodes: Predicting the relationship between biomass processing parameters and performance of hard carbons in sodium-ion batteries[J]. Processes, 2023, 11(3): 764.

[5] Huang A, Tu Y, Yu Q Preparation and electrochemical properties of nitrogen-doped starch hard carbon anode materials for lithium-ion battery [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2024, 19(10): 100774.

[6] Gao Y, Xing Y, Jiao Y, et al. High performance spherical hard carbon anodes for na-ion batteries derived from starch-rich longan kernel[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 98: 113167.

[7] Liu X, Liu H, Yuan R, et al. Potato-starch-based hard carbon microspheres: Preparation and application as an anode material for sodium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2024, 406: 116475.

[8] Song M-X, Xie L-J, Cheng J-Y, et al. Insights into the thermochemical evolution of maleic anhydride-initiated esterified starch to construct hard carbon microspheres for lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 66: 448-458.

[9] Yang B, Wang J, Zhu Y, et al. Engineering hard carbon with high initial coulomb efficiency for practical sodium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2021, 492: 229656.

[10] Chen L, Zhang L, Jiang Y, et al. Regulation of surface oxygen functional groups in starch-derived hard carbon via pre-oxidation: A strategy for enhanced sodium storage performance[J]. Materials Today Chemistry, 2024, 41: 102314.

[11] Zhao B, Li X, Shang L, et al. Regulating oxygen functionalities of cellulose-derived hard carbon toward superior sodium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(10): 5834-5845.

[12] Sun F, Wang H, Qu Z B, et al. Carboxyl-dominant oxygen rich carbon for improved sodium ion storage: Synergistic enhancement of adsorption and intercalation mechanisms[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(1): 2002981.

[13] Wu F, Liu L, Yuan Y F, et al. Expanding interlayer spacing of hard carbon by natural k^+ doping to boost na-ion storage[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(32): 27030-27038.

[14] Zhou Y, Chen J, Zhang X, et al. NaF modification of open/closed pores enhancing the sodium storage in hard carbon[J]. Energy Technology, 2024, 12(6): 2301597.

[15] Raspado L, Speyer L, Bolmont M, et al. Tuning the porosity of hard carbons elaborated from sucrose[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2024, 191: 112013.

[16] Zhao X, Shi P, Wang H, et al. Unlocking plateau capacity with versatile precursor crosslinking for carbon anodes in na-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024, 70: 103543.

[17] Zhong B, Liu C, Xiong D, et al. Biomass-derived hard carbon for sodium-ion batteries: Basic research and industrial application[J]. Acs Nano, 2024, 18(26): 16468-16488.

[18] Hou Z, Jiang M, Lei D, et al. Regulation of pseudographitic carbon domain to boost sodium energy storage[J]. Nano Research, 2024, 17(6): 5188-5196.

[19] Wang D, Ma Q, He H, et al. Double-confined nanoheterostructure $Sb/Sb_2S_3@Ti_3C_2T_x@C$ toward ultra-stable Li-/Na-ion batteries[J]. Rare Metals, 2024, 43(5): 2067-2079.