

多孔生物质衍生炭材料制备及储钠性能研究

韩嘉帅, 刘冬明, 杨恩恩, 刘思洋, 金鑫, 胡方圆*

(大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024)

摘要:采用来自中国新疆地区的生物质——恰玛古为碳前驱体, 充分利用其体内固有的孔道结构, 并在此基础上进行预碳化和活化, 设计制备了多孔生物质衍生炭材料(BDPC)。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射、Raman 光谱、X 射线光电子能谱和氮气吸/脱附测试对材料进行结构与物相分析; 通过循环伏安法、恒流充放电、循环、倍率和电化学阻抗测试表征了该材料应用于储钠阳极的电化学性能。结果表明, BDPC-600 因含有氮、氧杂原子(含量分别为 3.36at. % 和 7.61at. %), 故具有良好的储钠性能: 当电流密度为 0.1A/g 时, 经过 100 次循环充放电过程后, 可逆容量为 187.7mAh/g, 容量保持率为 88.7%。此外, BDPC-900 由于具有较大的比表面积(2396.60m²/g) 和孔容(1.70cm³/g), 故具有优异的倍率性能。

关键词: 生物质炭材料; 阳极; 储钠; 放电比容量

DOI:10.48014/pcms.20220603001

引用格式: 韩嘉帅, 刘冬明, 杨恩恩, 等. 多孔生物质衍生炭材料制备及储钠性能研究[J]. 中国材料科学进展, 2022, 1(1): 25-37.

0 引言

随着世界经济和人口的爆炸式增长, 各种化石能源被大量消耗, 资源日渐短缺的同时也造成了酸雨、臭氧空洞和全球变暖等严重的环境问题。为了应对这一挑战, 我国提出要在 2030 年前力争二氧化碳的排放量达到峰值, 2060 年前争取达到碳中和(简称“双碳”目标), 这势必要减少对化石能源的依赖, 加大对各类绿色可再生能源的使用。然而, 风能、水能和太阳能等可再生资源具有间歇性、区域性和高成本等特点, 限制了其广泛应用^[1,2]。因此, 开发先进的能量转换和存储技术及设备势在必行。锂离子电池凭借其轻巧、高效、便携和高性能等优势自 1991 年商业化以来得到了极大关注, 目前已广泛应用于各行各业^[3-5]。然而, 锂资源储量有限且分

布不均, 难以满足未来社会对大规模储能的低成本要求。相比之下, 钠分布广泛、储量丰富且价格低廉, 而且与锂有相似的理化性质, 因此, 钠离子电池极具发展前景, 在全球范围内已成为新一代电化学储能器件的研究热点^[6-8]。当前, 制约钠离子电池发展的主要瓶颈是缺乏低成本、高安全性、循环性能好的电极材料, 其中开发能够与阴极相匹配的高性能阳极材料是核心关键。根据储能机理的不同, 常见的钠离子电池阳极材料主要有嵌/脱型材料, 如碳基材料、二氧化钛(TiO₂)和 MXene 等; 合金化型材料, 如 Si、Sn、Sb、Ge 等金属及金属氧化物等; 转换反应型材料, 如一些金属氧化物、金属硫化物和金属磷化物等。合金化和转换型材料由于在器件的充放电过程中存在严重的体积膨胀问题, 导致循环稳定性骤降, 从而影响其实际应用。碳基材料虽

* 通讯作者 Corresponding author: 胡方圆, hufangyuan@dlut.edu.cn

收稿日期: 2022-06-03; 录用日期: 2022-06-25; 发表日期: 2022-06-28

基金项目: 中国石油科技创新基金项目(2021DQ02-1001)、兴辽英才青年拔尖项目(XLYC1907144)、大连理工大学“星海优青”项目(X20200303)资助

然理论比容量低,且倍率性能较差,但是凭借其丰富的来源和稳定的结构一直是钠离子电池阳极材料的首选^[9-11]。常见的储钠炭材料主要包括碳纳米管(CNTs)、石墨烯、聚合物碳等,在各类钠离子储能器件中表现出优异的性能。Yan 等^[12]通过离子热法合成制备了具有三明治状的层状多孔碳/石墨烯储钠阳极材料,在 50mA/g 电流密度下可逆容量为 400mAh/g,并具有优异的循环稳定性。Liu 等^[13]利用模板法制备了碳包覆的碳纳米管(CNT)介孔硬炭材料,通过碳涂层调节比表面积,利用模板控制介孔的孔体积和孔径分布。由于碳涂层和碳纳米管的协同作用,该硬炭材料在 0.1 C 时的放电容量可达 203mAh/g,经过 100 次循环充放电后容量保持率为 97%。Shao 等^[10]从分子设计角度出发,采用离子热法合成了具有 N、S 掺杂的分级多孔碳阳极材料,其在 1A/g 电流密度下,经过 100 次循环充放电后比容量为 134mAh/g,即使在 10A/g 电流密度下,其经过 2000 次循环充放电后比容量仍可达 74mAh/g。然而,上述材料制备工艺复杂且成本较高。因此,迫切需要寻找资源丰富、生产成本低、性能优良的可持续材料作为钠离子电池阳极材料。

生物质无疑是地球上资源最丰富的绿色能源之一^[14,15]。据统计,全世界以植物为主的生物量每年可达 4.5×10^{11} 吨^[16]。为了减少资源浪费,可将大量植物开发出更有价值的用途。现有的主要植物成分是碳水化合物和其他形式的生物聚合物,资源丰富、成本低廉,且具有独特的固有孔道结构^[16]。此外,生物质炭材料的制备过程一般只涉及炭化和活化两个步骤,工艺过程简单、易操作。因此,生物基炭材料因较大的比表面积、较高的孔隙率和丰富的官能团而被广泛应用于钠离子电池电极材料^[17,18]。例如,Hu 等^[19]以生物质松果壳为前驱

体,通过 KOH 活化并在 300、600 和 800℃ 不同温度下碳化得到了碳纳米片状结构(PSCS),通过半电池测试时,PSCS-600 阳极在 0.1A/g 的电流密度下可提供的比容量为 198.6mAh/g,经过 100 次循环充放电过程后,容量保持率为 95%。Sun 等^[20]以柚子皮为碳前体,在未经过活化和任何进一步处理的条件下,通过一步热解法制备了生物质衍生炭材料,在半电池测试中,以该材料作为阳极在 30mA/g 电流密度下比容量高达 430.5mAh/g。Zhong 等^[21]采用梧桐果壳为碳前驱体,制备了在不同碳化温度下的梧桐果壳衍生硬碳阳极材料,在 50mA/g 电流密度下,经过 100 次循环充放电过程后,放电比容量为 244mAh/g。

恰玛古是一种生长在我国新疆地区的绿色植物,干旱少雨的环境条件促使其体内形成了丰富的孔道结构,这一独特的结构特点利于离子多方向快速传输。本文以天然的恰玛古为碳前驱体,充分利用其体内固有的孔道结构,并在此基础上进行预碳化和活化,设计制备了生物质衍生多孔碳(BDPC)材料,并详细探究了活化温度对材料微观结构、杂原子、比表面积、孔结构和电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验药品与原料

实验过程中用到的主要药品及原材料信息如表 1 所示。

1.2 实验仪器与设备

实验过程中涉及的主要仪器设备信息如表 2 所示。

表 1 实验中所用原料名称及规格

Table 1 Specifications of raw materials used in the experiment

名称	英文缩写/分子式	生产厂商	纯度/%
氢氧化钾	KOH	天津市天大化学试剂厂	—
无水乙醇	C ₂ H ₅ O	天津市大茂化学试剂厂	99.9
聚偏氟乙烯	PVDF	阿科玛	99
N-甲基吡咯烷酮	NMP	深圳市科晶智达科技有限公司	99
钠块	Na	上海麦克林生化科技有限公司	98

续表

名称	英文缩写/分子式	生产厂商	纯度/%
电解液	1M NaClO ₄ (EC : DEC=1 : 1)	苏州多多化学科技有限公司	99
浓盐酸	HCl	天津市大茂化学试剂厂	AR
炭黑	Super P	阿拉丁试剂有限公司	电池级
去离子水	H ₂ O	由 Milli-Q 制水机纯化制得	—
恰玛古	—	新疆	—

表 2 实验仪器明细表

Table 2 List of instruments used in experiment

实验仪器	型号	厂商
磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
电子天平	AL204	梅特勒-托利多中国公司
手套箱	UNLab	德国 MBraun 公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海一恒科学仪器有限公司
氮气吸脱附测试仪	AutoSorb iQ2	美国 Quantachrome Instruments 公司
电化学工作站	Bio-Logic	法国比奥罗杰 Bio-Logic 公司
蓝电电池测试系统	CT2001A	武汉市蓝电电子股份有限公司
真空管式炉	MXG1200-60S	上海微行炉业有限公司
扫描电子显微镜	Hitachi SU8220	日本株式会社日立高新技术那珂事业所
智能 X 射线衍射仪	SmartLab	日本理学公司
粉末电阻率测试仪	ST2742B	苏州晶格电子有限公司
X 射线光电子能谱仪	ESCALAB250Xi0303055	赛默飞世尔公司

1.3 测试与表征

实验中,使用扫描电子显微镜(SEM)对材料的微观形貌进行表征,加速电压设置为 0.1kV~30kV。利用 X 射线衍射(XRD)分析材料的结构特性,以 Cu-K α 为衍射光源,工作电压和电流分别为 40kV、40mA,以 10(°)/min 的扫描速度在 5°~80° 的衍射角范围内对样品进行照射。使用拉曼(Raman)光谱分析材料的物相结构和结晶度。利用 X 射线光电子能谱(XPS)对样品进行测试,探究样品中元素的种类和化学态等信息。通过氮气吸/脱附测试研究材料的比表面积、孔结构和孔分布等微观结构信息。利用四探针法对材料的电导率进行了测试。

使用电化学工作站对材料进行循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)测试,电压测试区间为 0.01V~3V,扫描速率为 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.0mV/s。采用恒流充放电法(galvanostatic charge/discharge, GCD)分析了材料的充放电性能。

利用蓝电电池测试系统对材料的循环充放电和倍率性能进行测试,以反映电极材料的使用寿命、比容量和库伦效率等信息,通过简单计算可得出循环一定次数后的循环保持率。利用电化学阻抗谱图(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)分析材料的内阻特性。

1.4 生物质衍生多孔炭(BDPC)材料的制备

将新鲜的恰玛古用去离子水反复冲洗以除去表面附着的泥土等杂质,然后将其去皮并切成薄片置于 80℃ 的烘箱中干燥 12h。以干燥后的恰玛古为前驱体,氢氧化钾(KOH)为活化剂,通过预碳化和化学活化制备生物质衍生多孔炭材料(BDPC)。具体地,首先将干燥后的恰玛古置于管式炉中,在氩气氛围中预碳化 2h,其中预碳化温度为 300℃,升温速率为 5℃/min。随后取 1g 预碳化后所得的样品和 2g KOH 在研钵中充分研磨以使其混合均匀,将该混合物分散于乙醇溶液中,在 60℃ 下搅拌 2h 后,

将其置于 100℃ 烘箱中干燥 12h。将其置于管式炉内分别在 600、700、800 和 900℃ 下碳化并活化,保温时间均为 2h。管式炉氛围同样为氩气气氛,升温速率为 5℃/min。保温结束后,待其冷却至室温,采用真空辅助抽滤法先后用 1M 盐酸和去离子水反复

洗涤所得样品,直至洗涤后的废液 pH 值为 7。最后,将所得产物在 100℃ 烘箱中干燥 8h~12h,并命名为 BDPC- x ,其中 x 代表碳化温度($x=600、700、800、900$),记作 BDPC-600、BDPC-700、BDPC-800、BDPC-900。制备过程如图 1 所示。

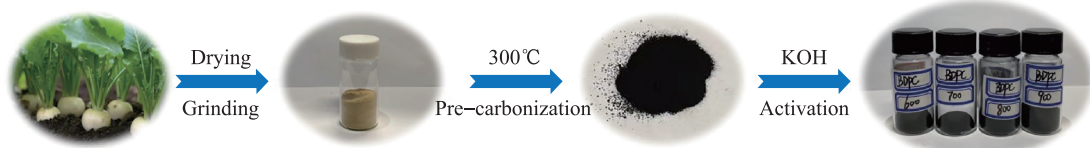


图 1 BDPC- x 制备流程图

Fig. 1 Schematic illustration of BDPC- x preparation

1.5 电极的制备与电池的组装

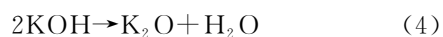
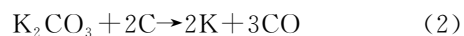
实验中,分别称取 40mg 活性物质(BDPC- x)、5mg 黏结剂(聚偏二氟乙烯,PVDF)和 5mg 导电剂(super P),按照 8:1:1 质量比在玛瑙研钵中混合,向其加入适量 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),充分研磨后得到均匀且黏稠的电极浆料,然后将其涂覆在铜箔上。接着将其放入 80℃ 真空烘箱内干燥 12h。待干燥完全后,用裁片模具将涂覆有浆料的铜箔裁成直径为 11mm 的圆片,即为组装电池时所用的电极片,活性物质负载量为 1.0~1.2mg/cm²。本实验通过半电池测试 BDPC- x 阳极材料储钠性能。组装电池时,操作环境需在充满氩气的手套箱中进行,其中 O₂ 和 H₂O 含量均需保持在 0.1ppm 以下。采用上述制备的电极片为工作电极,以钠片为参比电极和对电极。其中所用到的电解液为 1M NaClO₄ 溶解在碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液(体积比为 1:1),并添加了 2 vol% 碳酸氟乙烯酯添加剂。隔膜为 GF/D 型玻璃纤维,在放入隔膜前后各滴加 50μL 电解液。采用全自动扣式电池封装对电池进行封装,得到 CR2032 型纽扣式半电池。

2 结果与讨论

2.1 生物质衍生多孔炭(BDPC)材料的结构表征

图 2(a)是原始恰玛古的扫描电镜图(SEM),由

图可知其具有类似管状的孔道结构,这是因为该类植物常生长在干旱少雨地区,为了存活便需要最大限度地从土壤中汲取水分,因此通过自然选择的作用使其体内进化出大量的纤维管状结构。图 2(b)是恰玛古经 300℃ 碳化后的 SEM 图,可以看出经较高温度碳化后,其原有的孔道结构逐渐膨胀。利用 SEM 观察 KOH 活化后的 BDPC- x 形貌,并研究了活化温度对其表面形貌的影响,如图 2(c~g)所示。由图可知,在不同活化温度下该材料表面均存在丰富的孔道结构,主要为直径几百纳米至几微米的大孔,这些孔相互联通并形成了一个网络结构,这利于电解液存储及电解质离子传输和扩散过程。利用 KOH 活化造孔原理主要基于以下反应^[22, 23]:



其中式(1)~(3)主要是作为活化剂的各类含钾化合物与碳之间的氧化还原反应,通过刻蚀碳骨架以形成多孔网络结构;而式(4)~(6)则主要是 C 的气化反应过程,大量气体的产生极大地促进了孔隙度进一步提高^[22, 24]。此外,活化过程中产生的金属 K 可嵌入碳基体晶格中从而引起晶格膨胀,在对产物进行清洗时,这些嵌入晶格中的 K 和其他含钾化合物被去除,而膨胀后的晶格却无法恢复,因此产生大量微孔,带来较大的比表面积^[22]。由图可

知,从 600℃~900℃,随着温度不断升高,孔的数量逐渐增多,且孔径逐渐增大,其中当温度为 600℃ 时,大量孔主要位于表面,孔径尺寸相对较小。随着温度升高,KOH 刻蚀作用增强,气体不断逸出过程中使碳结构疏松,熔融态 KOH 和 K_2O 更易于渗透进入基体内部,活化反应愈发深入,逐渐显现出相互联通的网状结构。在 700℃ 时,孔径变大,并向材料内部延伸,可为 KOH 活化提供大量活性位点。

当温度升高至 800℃ 以上时,活化反应更加剧烈,孔壁逐渐变薄,相互联通的网状结构出现破碎并开始坍塌,碳基体呈现蜂窝状形貌。在 900℃ 时孔壁出现了大量的微孔和介孔结构,这也将进一步提高材料的比表面积和孔隙率。此外,由高倍透射电镜图(HR-TEM)(图 2h、2i)可知,材料呈现典型的短程有序、长程无序特征,当活化温度为 900℃ 时,材料石墨化程度增加,有序度增强。

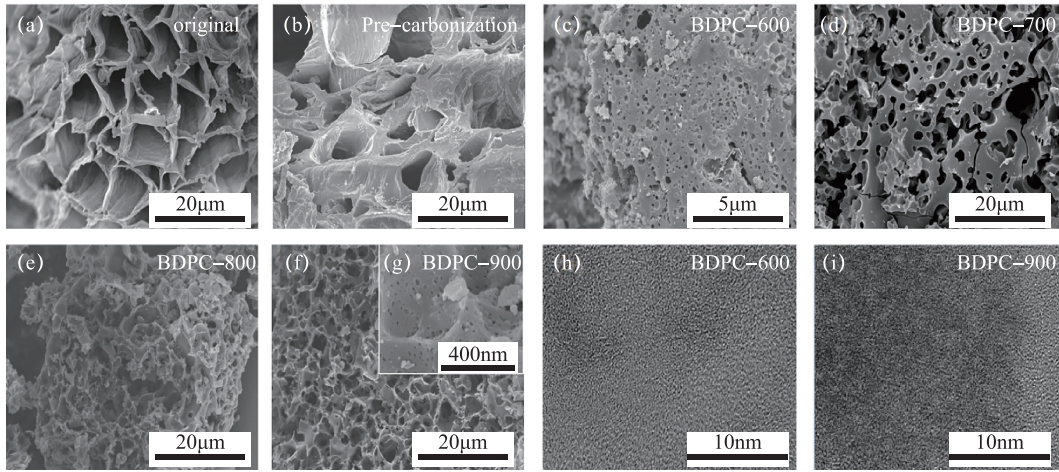


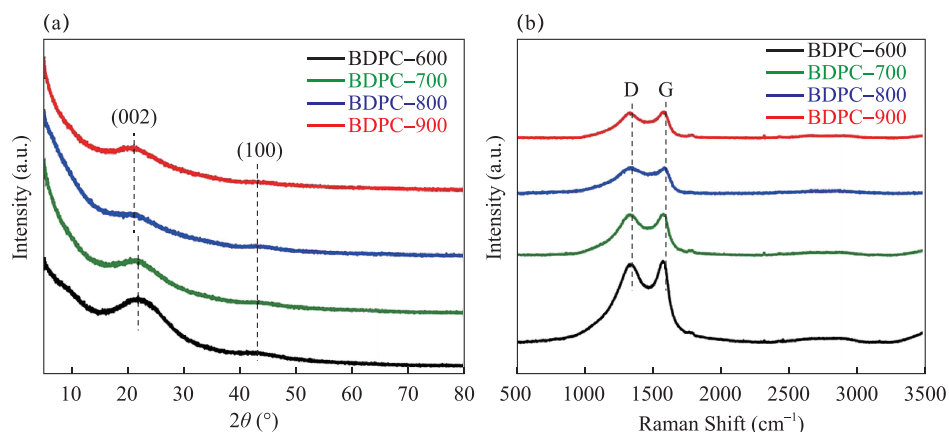
图 2 (a)恰玛古原始微观形貌;(b-g)BDPC- x 的扫描电镜图:(b)BDPC-300,(c)BDPC-600,(d)BDPC-700,(e)BDPC-800,(f)BDPC-900,(g)BDPC-900;(h,i)样品的高倍透视图:(h)BDPC-600,(i)BDPC-900

Fig. 2 (a)The original microscopic morphology of Qamgur;(b-g)SEM of BDPC- x :(b)BDPC-300,(c)BDPC-600,(d)BDPC-700,(e)BDPC-800,(f)BDPC-900,(g)BDPC-900,(h,i)The HR-TEM images of samples:(h)BDPC-600,(i)BDPC-900

图 3(a)为 BDPC- x 的 X 射线衍射图谱(XRD)。由图可知,不同热解温度下的样品均保持类似峰形,并在 2θ 处于 23° 和 42° 附近出现两个较宽的衍射峰,分别对应多孔碳趋于石墨化的(002)和(100)晶面,显示出该材料无定型结构特征^[10,23]。相比于 BDPC-600 和 BDPC-700,活化温度更高的 BDPC-800 和 BDPC-900 的(002)衍射峰位置向左发生了小角度偏移,说明其层间距有扩大的趋势^[7,25]。利用布拉格方程计算得出,BDPC-600、BDPC-700、BDPC-800 和 BDPC-900 的 d_{002} 碳石墨层间距分别为 0.407、0.421、0.423 和 0.435 nm,均大于标准石墨 0.335 nm 的 d_{002} 层间距^[19,23]。根据文献报道^[20,26,27],当硬炭材料的碳层间距处于 0.37nm~0.40nm 范围内时,更有利于 Na^+ 嵌入炭材料中,从而具有较好的储钠性能。

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (7)$$

图 3(b)为 BDPC- x 样品的 Raman 图谱。由图可知,在 1345/cm 和 1589/cm 处出现两个明显的衍射峰,分别代表无序碳(D 带)和石墨碳(G 带),其中 D 带主要是由于无序结构或者缺陷的 sp^3 -C 伸缩振动导致,而 G 带则是由于平面内 sp^2 -C 拉伸振动导致^[19,28]。常用 Raman 图谱中 D 峰和 G 峰的积分面积比值 I_D/I_G 衡量材料的石墨化和缺陷程度^[23,26]。BDPC-600、BDPC-700、BDPC-800 和 BDPC-900 样品的 I_D/I_G 值分别为 3.86、3.16、3.05 和 1.37,说明该材料在活化过程中产生了大量缺陷。此外,随着活化温度升高, I_D/I_G 值逐渐降低,表明产物的石墨化程度逐步提高,缺陷程度逐渐降低,而石墨化程度与材料的导电性相关,石墨化程度越高则导电性越好^[29]。通过四点探针法测试了样品电导率,结果如表 3 所示,即随着活化温度升高,BDPC- x 材料的电导率呈增加趋势。

图3 (a)BDPC-*x* 的 XRD 图谱;(b)BDPC-*x* 的 Raman 图谱Fig. 3 (a)XRD patterns of BDPC-*x*; (b)Raman spectra of BDPC-*x*表3 BDPC-*x* 样品孔结构、电导率和元素含量信息表Table 3 The table of pore structure, conductivity and elemental composition of BDPC-*x* samples

样品	电导率/ (S/cm)	比表面积/ (m ² /g)	孔容/ (cm ³ /g)	元素含量/at%		
				C	N	O
BDPC-600	0.16	1118.09	0.46	89.03	3.36	7.61
BDPC-700	0.28	1719.27	0.72	90.89	2.18	6.93
BDPC-800	1.61	2221.55	1.04	92.36	1.63	6.01
BDPC-900	5.81	2396.60	1.70	94.43	1.01	4.56

此外,利用 X 射线光电子能谱(XPS)对 BDPC-*x* 样品的元素组成和存在状态进行表征。如图 4(a) 所示,所有样品在 284、399.7 和 531.8eV 处均出现明显尖峰,分别对应 C1s、N1s 和 O1s 峰^[19,26]。图 4(b~d)分别为 C1s、N1s 和 O1s 拟合后的高分辨谱图。C1s 可积分为 3 个主要特征峰,分别为 284.7eV 处的石墨碳(sp²-C),286.0eV 处的 C—N 和 C—O 键中的碳,以及 289.2eV 处的 C=O 键中的碳^[26,27]。N1s 峰也可分为三个独立的特征峰,分别为 397.5eV 处的吡啶氮(N-6),399.5eV 处的吡咯氮(N-5)和 401.3eV 处的石墨化氮(N-Q),其中吡啶氮和吡咯氮具有优异的电子给体特性,可以促进电子转移并提高电极表面润湿性,从而有效增强赝电容^[10,28,30]。石墨氮通过取代石墨烯平面内的一个碳原子而进入石墨烯层,能够有效促进电子转移,因此提升材料导电性^[30]。此外,O1s 峰也可进一步拟合为 3 种主要的特征峰,分别是 530.2eV 处的 C=O,531.8eV 处的 C—O 和 535.3eV 处的 O—C=O,这些含氧官能团可以有效增强炭材料表面润湿性,提

高材料比表面积利用率,从而改善其电化学性能^[31,32]。表 3 列出了 BDPC-*x* 样品中杂原子含量,由表可知,随着温度升高,N 和 O 含量均逐渐降低,这是由于在升温过程中,含杂原子的芳杂环分解导致杂原子流失。

为了进一步分析 BDPC-*x* 样品的孔结构特征,分析在不同活化温度处理后样品比表面积和孔结构变化规律,故对样品进行氮气吸脱附测试。如图 5(a)所示,BDPC-600、BDPC-700 和 BDPC-800 表现出 I 型等温线特征,表明材料中存在大量微孔,而 BDPC-900 呈现出 IV 型等温线特征,并且在 P/P₀>0.4 的中高压范围内出现了明显滞后环,N₂ 吸附量持续增长,说明该样品存在大量微孔和介孔^[33]。另外,通过该图还可以定性地分析样品比表面积变化规律,即随着温度升高,样品比表面积逐渐增大,这与利用 Brunauer-Emmett-Telle(BET)模型测得的比表面积结果一致(表 3)。这是因为 KOH 活化作用随温度升高而显著,化学反应更加充分。同时,利用密度泛函理论(DFT)模型分析了样品的孔径

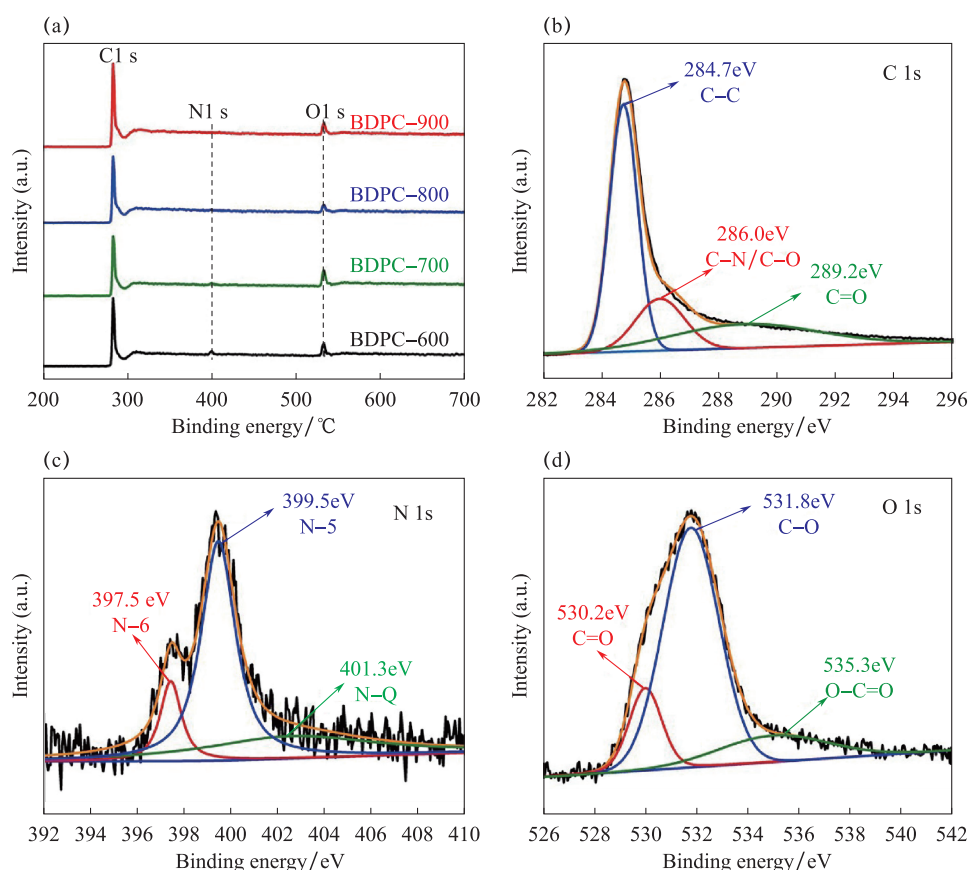


图 4 (a)BDPC- x 的 XPS 图谱;(b-d)BDPC- x 的高分辨 XPS 图谱:(b)C1s;(c)N1s;(d)O1s

Fig. 4 (a)XPS survey spectrum of BDPC- x ;(b-d)High-resolution XPS spectra of BDPC- x :(b)C1s;(c)N1s;(d)O1s

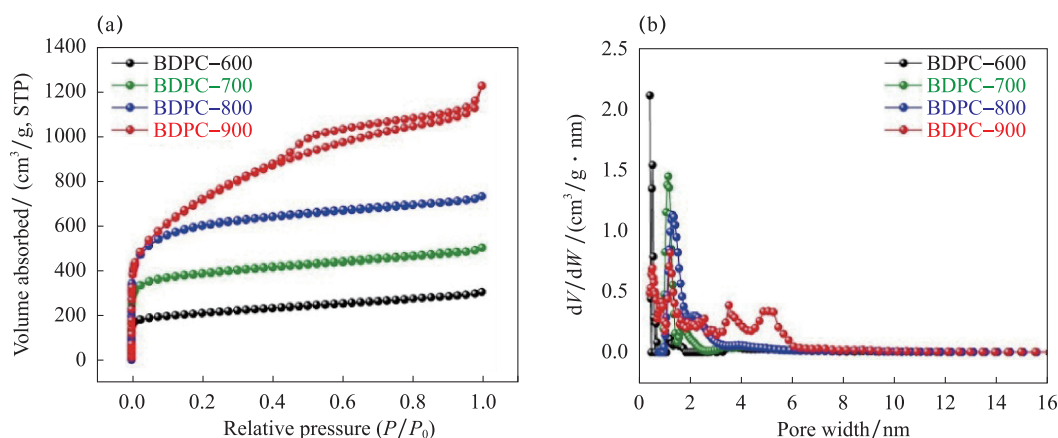


图 5 (a)BDPC- x 的氮气吸/脱附测试曲线;(b)BDPC- x 的孔径分布曲线

Fig. 5 (a)Nitrogen adsorption/desorption curves of BDPC- x ;(b)Pore size distribution curves of BDPC- x

分布情况,如图 5(b)所示,可以直观地看到所有样品均存在微孔,当温度升高至 800℃时样品中出现介孔,且 BDPC-900 样品中介孔数量和尺寸均明显增加,这与上文分析结果一致。此外,BDPC- x 样品孔容也随温度升高而逐渐增大(表 3),这同样是由

于样品的微孔数量逐渐增加,并逐渐产生大量介孔。

2.2 生物质衍生多孔炭(BDPC)的电化学性能表征

通过对材料结构分析可知,不同活化温度下制

备的 BDPC 样品具有不同的微观形貌、杂原子组成以及孔隙结构。这些因素都会对储钠器件的电化学性能产生影响。基于此,采用循环伏安(CV)测试、恒电流充放电测试(GC/D)、循环充放电和倍率性能测试以及电化学阻抗(EIS)测试对 BDPC- x 材料进行电化学性能表征,旨在探究样品的结构特征与电性能之间的内在联系。需要说明的是,所有电化学性能测试均通过半电池测试体系进行。

以 BDPC- x 为活性材料制备工作电极,以 Na 片为对电极,采用 1M 的 NaClO_4 (EC : DEC = 1 : 1 Vol%, 2.0 Vol% FEC) 为电解液。图 6 为 BDPC- x 电极在扫描速率为 1mV/s 时的循环伏安(CV)曲线。各样品在首次循环过程中,均在 $0.5\text{V} \sim 2.5\text{V}$

范围内出现两个较宽的还原峰,其中 0.75V 附近的还原峰是由于电解质的分解和 SEI 膜形成,而 2.2V 附近的还原峰可能是部分官能团发生副反应导致。另外,在 $1.5\text{V} \sim 2.0\text{V}$ (vs. Na/Na^+) 范围内,曲线上均出现了氧化峰,这是材料中的 N、O 杂原子参与的副反应所造成的。在随后的循环过程中,两个较宽的还原峰消失,并且曲线接近重合,说明电极的电化学性能测试已趋于稳定,首次循环起到活化作用。此外,在后续循环过程中,并未发现明显的氧化还原峰,CV 曲线呈矩形,这是因为对于硬炭材料而言,当处理温度低于 1200°C 时,其储钠机制主要是基于表面活性位点的吸附,因而相转变和结构变化较少^[34]。

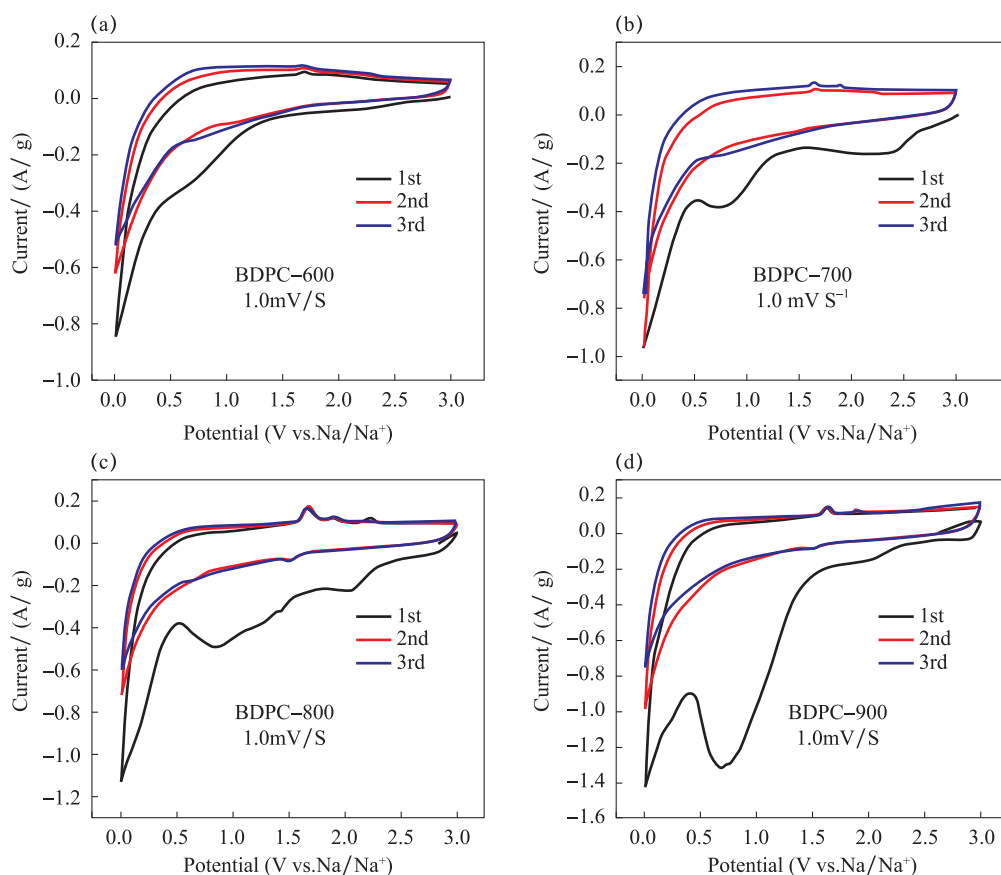


图 6 BDPC- x 电极的 CV 曲线
(a)BDPC-600; (b)BDPC-700; (c)BDPC-800; (d)BDPC-900

Fig. 6 CV images of BDPC- x electrode
(a)BDPC-600; (b)BDPC-700; (c)BDPC-800; (d)BDPC-900

图 7 为 BDPC- x 电极在不同循环状态下的恒流充放电(GC/D)曲线。与 CV 曲线相似,可以明显地看到所有样品在第一次循环后均损失较多容量,

导致首次库伦效率(ICE)较低。根据文献报道^[35],较低的 ICE 值是由于 SEI 膜的形成和 Na^+ 参与的一些不可逆副反应。BDPC- x 材料由于具

有较大的比表面积,虽然可以为 Na^+ 吸附提供额外的活性位点,但同时也将消耗更多的 Na^+ 形成 SEI 膜,因此表现出较低的 ICE。此外,在后续的循环中,放电曲线仅显示出一个斜坡区,表明其

容量主要来自于炭材料表面的吸附机制;充放电曲线逐渐趋于重叠,证明了 BDPC- x 材料较好的结构稳定性,上述结果与 CV 曲线测试结果相吻合。

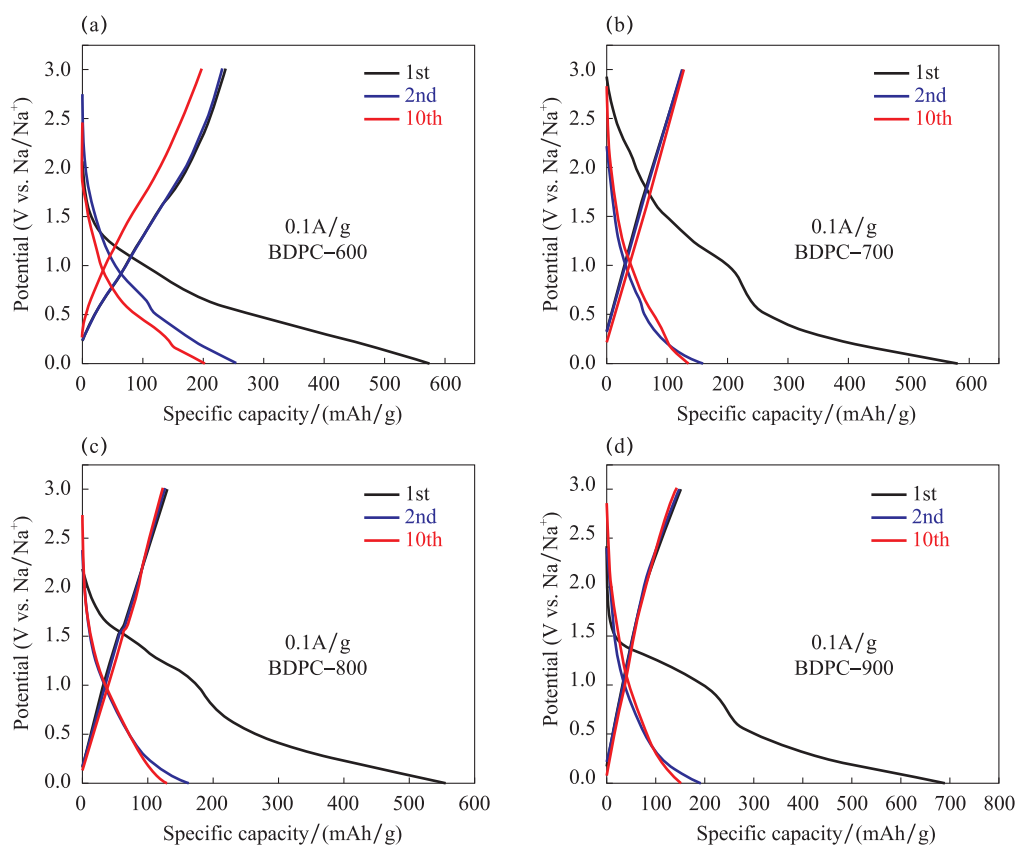


图7 BDPC- x 电极的 GC/D 曲线

(a)BDPC-600; (b)BDPC-700; (c)BDPC-800; (d)BDPC-900

Fig. 7 GC/D images of BDPC- x electrode

(a)BDPC-600; (b)BDPC-700; (c)BDPC-800; (d)BDPC-900

为了评估 BDPC- x 电极的循环稳定性,对所有样品在不同电流密度下的循环充放电性能进行测试。如图 8 所示,在 0.1 A/g 电流密度下,BDPC-600 电极在循环 100 次循环充放电过程后,可逆容量为 187.7 mAh/g ,循环保持率为 88.7% ;在 1 A/g 电流密度下,BDPC-600 电极经过 500 次循环充放电过程后,可逆容量仍可达 110.3 mAh/g ,容量保持率为 85.1% ,循环稳定性优异。该电极之所以具有突出的电化学性能,主要得益于 BDPC-600 相对较高的杂原子含量(N: 3.36 at. \% , O: 7.61 at. \%),这些杂原子一方面可以通过赝电容机制增加容量,另一方面可以提高材料表面润湿性,促进电解液进

入材料内部,有效提升电化学性能^[5,10]。随着活化温度升高,杂原子含量降低,其对储钠性能影响减弱。同时,比表面积和孔隙率随着温度的升高而增加,孔结构对电化学性能影响增大。具体地,微孔增多并伴随着比表面积增大,从而提供了更多活性位点,利于基于表面吸附原理的钠储存,但是大量微孔也会阻碍电解质传输,不利于反应物扩散,而随着介孔增加,可以有效缩短 Na^+ 传输距离,增大活性材料与电解液接触面积,进而提升电化学性能^[10]。因此,BDPC-900 由于具有较大的比表面积($2396.60\text{ m}^2/\text{g}$)和孔隙($1.70\text{ cm}^3/\text{g}$),在不同的电流密度下也表现出良好的储钠容量和循环稳定性。

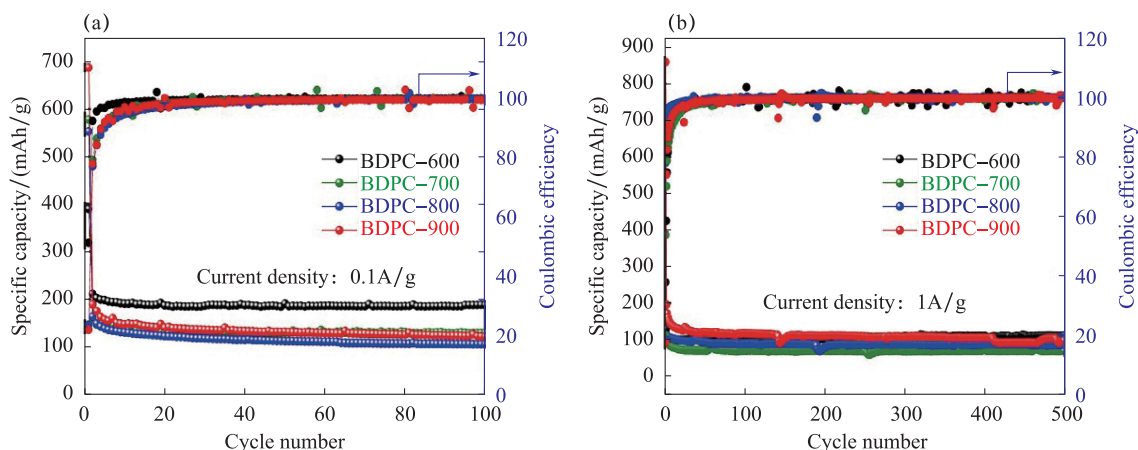


图 8 (a)BDPC- x 电极在 0.1 A/g 电流密度下循环放电性能; (b)BDPC- x 电极在 1 A/g 电流密度下的循环放电性能

Fig. 8 (a)Cycling discharge performance BDPC- x electrodes at current density of 0.1 A/g;

(b)Cycling discharge performance BDPC- x electrodes at current density of 1 A/g

此外,对 BDPC- x 电极的倍率性能进行了测试,如图 9(a)所示。BDPC-900 由于具有丰富的孔结构,尤其含有大量介孔,降低了 Na^+ 传输阻力,促进了电解液浸润,因此表现出优异倍率性能。BDPC-900 电极在 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 5.0 A/g 电流密度下,其放电比容量分别为 262.1、

193.4、152.5、128、106.5 和 72.6 mAh/g,当电流密度再次恢复至 0.1 A/g 时,其比容量仍可达 192.6 mAh/g,说明该材料具有良好的结构稳定性。另从图 9(b)电化学阻抗图谱(EIS)中可知,随着活化温度提高,BDPC- x 电极的电荷转移电阻减小,表明 Na^+ 扩散过程加快,故材料倍率性能有所改善。

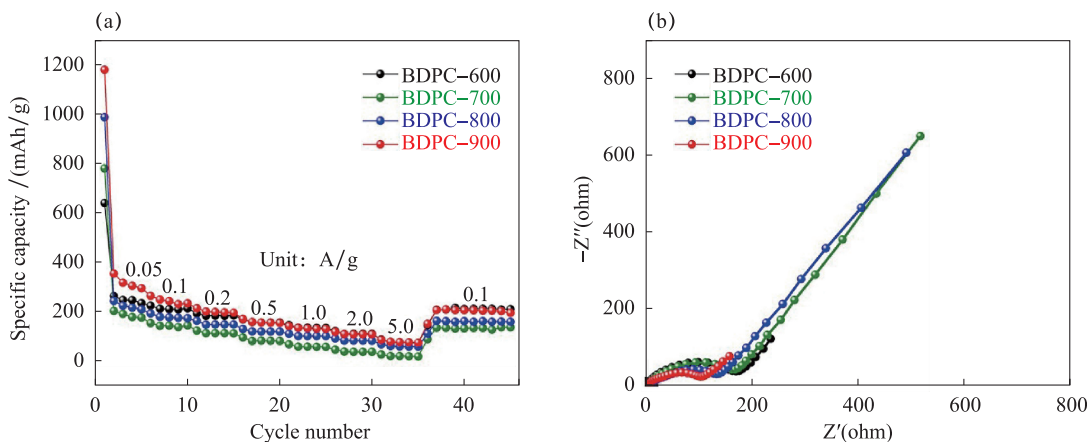


图 9 (a)BDPC- x 电极在不同电流密度下的倍率性能; (b)BDPC- x 电极的电化学阻抗图谱

Fig. 9 (a)Rate performance of BDPC- x electrodes at different current density; (b)EIS curves of BDPC- x electrodes

3 结论

(1)以恰玛古为碳前驱体,采用预碳化和 KOH 活化法,制备了具有发达三维多孔网络结构的生物质衍生多孔炭材料 BDPC。

(2)随着活化温度升高,BDPC- x 材料中的 N、O 杂原子含量减少。BDPC-600 具有优异的储钠性

能;在 0.1 A/g 电流密度下,经过 100 次循环充放电过程后,可逆容量为 187.7 mAh/g,容量保持率为 88.7%。

(3)随活化温度升高,BDPC- x 材料表面积和孔容增大,其中, BDPC-900 具有最大的比表面积 ($2396.60 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔容 ($1.70 \text{ cm}^3/\text{g}$),为 Na^+ 吸附提供了丰富的活性位点,缩短了 Na^+ 传输距离,增

大了活性材料与电解液接触面积。因此表现出优异的倍率性能和循环稳定性。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Tahira P, Muhammad S, Nadia S, et al. Prospects in anode materials for sodium ion batteries-A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 119: 109549. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109549>.
- [2] 朱晟, 彭怡婷, 闵宇霖, 等. 电化学储能材料及储能技术研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(09): 4837-4852. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0745>.
- [3] Taehoon K, Song W, Son D, et al. Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 2942-2964. <https://doi.org/10.1039/C8TA10513H>.
- [4] Ghassan Z, Rodolfo D L, Monica C, et al. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 89: 292-308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>.
- [5] 高靖宇. 高性能混合型电容器负极材料的制备及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021. <https://doi.org/10.27517/d.cnki.gzkju.2021.000553>.
- [6] Usiskin R, Lu Y, Popovic J, et al. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6: 1020-1035. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00324-w>.
- [7] Liu S, Shao W, Zhang W, et al. Regulating microstructures of soft carbon anodes by terminations of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene toward fast and stable sodium storage[J]. *Nano Energy*, 2021, 87: 106097. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106097>.
- [8] Fang Y, Luan D, Chen Y, et al. Rationally designed three-layered $\text{Cu}_2\text{S}@\text{Carbon}@\text{MoS}_2$ hierarchical nanoboxes for efficient sodium storage[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(18): 7178-7183. <https://doi.org/10.1002/anie.201915917>.
- [9] Jia R, Shen G, Chen D, et al. Recent progress and future prospects of sodium-ion capacitors[J]. *Science China-Materials*, 2020, 63(2): 185-206. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-1188-x>.
- [10] Shao W, Hu F, Song C, et al. Hierarchical N/S co-doped carbon anodes fabricated through a facile ionothermal polymerization for high-performance sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 6363-6373. <https://doi.org/10.1039/C8TA11921J>.
- [11] Xie F, Xu Z, Guo Z, et al. Disordered carbon anodes for Na-ion batteries-quo vadis[J]. *Science China-Chemistry*, 2021, 64(10): 1679-1692. <https://doi.org/10.1007/s11426-021-1074-8>.
- [12] Yan Y, Yin Y, Guo Y, et al. A sandwich-like hierarchically porous carbon/graphene composite as a high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4: 1301584. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301584>.
- [13] Liu C, Chu J, Liu Y, et al. The synergistic effect of carbon coating and CNTs compositing on the hard carbon anode for sodium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 21667-21670. <https://doi.org/10.1039/C9RA04251B>.
- [14] Jin C, Nai J, Sheng O, et al. Biomass-based materials for green lithium secondary batteries[J]. *Energy Environmental Science*, 2021, 14(3): 1326-1379. <https://doi.org/10.1039/D0EE02848G>.
- [15] Senthil C, Lee C. Biomass-derived biochar materials as sustainable energy sources for electrochemical energy storage devices[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 137: 110464. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110464>.
- [16] Jiang G, Senthil R A, Sun Y, et al. Recent progress on porous carbon and its derivatives from plants as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 520: 230886. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230886>.
- [17] Liu W, Jiang H, Yu H. Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion[J]. *Energy Environmental Science*, 2019, 12(6): 1751-1779. <https://doi.org/10.1039/C9EE00206E>.
- [18] Huang Y, Tang Z, Zhou S, et al. Renewable waste biomass-derived carbon materials for energy storage[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2022, 55: 313002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac6633>.
- [19] Hu F, Liu S, Li S, et al. High and ultra-stable energy storage from all-carbon sodium-ion capacitor with 3D framework carbon as cathode and carbon nanosheet as anode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55: 304-312. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.034>.

- [20] Sun N, Liu H, Xu B. Facile synthesis of high performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(41): 20560-20566.
<https://doi.org/10.1039/C5TA05118E>.
- [21] 钟家宝, 李瑀, 王玲, 等. 梧桐果壳衍生硬碳用作钠离子电池负极材料[J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(6): 1-9.
<https://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20220401001>.
- [22] Wang J, Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 23710-23725.
<https://doi.org/10.1039/C2JM34066F>.
- [23] 赵公元. 葱皮衍生炭材料的制备及其储钠性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
<https://doi.org/10.27061/d.cnki.ghgdu.2021.000166>.
- [24] Lozano-Castelló D, Calo J, Cazorla-Amorós D, et al. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen[J]. *Carbon*, 2007, 45(13): 2529-2536.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.021>.
- [25] Liu S, Hu F, Shao W, et al. A novel strategy of in situ trimerization of cyano groups between the $Ti_3C_2T_x$ (MXene) interlayers for high-energy and high-power sodium-ion capacitors[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12: 135.
<https://doi.org/10.1007/s40820-020-00473-7>.
- [26] 张静. 基于海藻酸钠的分级多孔硬碳制备及其储钠性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
<https://doi.org/10.27307/d.cnki.gsjtu.2020.003235>.
- [27] Nekane N, Olatz N, Amaia I, et al. On the road to sustainable energy storage technologies; Synthesis of anodes for Na-Ion batteries from biowaste[J]. *Batteries*, 2022, 8(4): 28.
<https://doi.org/10.3390/batteries8040028>.
- [28] Guan Z, Liu H, Xu B, et al. Gelatin-pyrolyzed mesoporous carbon as a high-performance sodium-storage material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 7849-7854.
<https://doi.org/10.1039/C5TA01446H>.
- [29] 韩大量. 碳基混合电容器的可控构建及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
<https://doi.org/10.27356/d.cnki.gtjdu.2020.000403>.
- [30] Pan D, Zhang M, Wang Y, et al. In situ fabrication of nickel based oxide on nitrogen-doped graphene for high electrochemical performance supercapacitors[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 685: 457-464.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.021>.
- [31] Zhang D, Han M, Li Y, et al. Phosphorus and sulfur dual doped hierarchic porous carbons with superior supercapacitance performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 141-148.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.184>.
- [32] Shi G, Han Z, Hu L, et al. N/O co-doped hard carbon derived from cocklebur fruit for sodium-ion storage[J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9(8): e202200138.
<https://doi.org/10.1002/celec.202200138>.
- [33] Cheng N, Zhao J, Fan L, et al. Sb-MOFs derived Sb nanoparticles@porous carbon for high performance potassium-ion batteries anode[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(83): 12511-12514.
<https://doi.org/10.1039/C9CC06561J>.
- [34] Sun N, Guan Z, Liu Y, et al. Extended “adsorption - insertion” model: A new insight into the sodium storage mechanism of hard carbons[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(32): 1901351.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201901351>.
- [35] He H, Sun D, Tang Y, et al. Understanding and improving the initial Coulombic efficiency of high-capacity anode materials for practical sodium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 233-251.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.008>.

Preparation of Porous Biomass-Derived Carbon Material and Its Sodium Storage Capacity

HAN Jiashuai, LIU Dongming, YANG Enen,
LIU Siyang, JIN Xin, HU Fangyuan*

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Biomass-derived porous carbon (BDPC) was designed and prepared from Qamgur, a biomass from Xinjiang, China, as the carbon precursor, by pre-carbonization and activation, while retaining Qamgur's inherent pore structure. The microstructure, phase composition and pore structure of the material were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and nitrogen adsorption desorption test; The electrochemical properties of the material as a sodium storage anode were characterized by cyclic voltammetry, constant current charge-discharge, cycling, magnification and electrochemical impedance measurements. The results show that BDPC-600 has good sodium storage performance because it contains nitrogen and oxygen heteroatoms (the contents are 3.36 at. % and 7.61 at. %, respectively). At 0.1 A/g current density, after 100 cycles of charge and discharge, the reversible capacity is 187.7 mAh/g, and the capacity retention rate is 88.7%. In addition, BDPC-900 has excellent magnification performance due to its large specific surface area (2396.60 m²/g) and pore volume (1.70 cm³/g).

Keywords: Biomass carbon material; anode; sodium storage; specific discharge capacity

DOI: 10.48014/pcms.20220603001

Citation: HAN Jiashuai, LIU Dongming, YANG Enen, et al. Preparation of porous biomass-derived carbon material and its sodium storage capacity[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2022, 1(1): 25-37.

Copyright © 2022 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

