硬碳负极材料储钠性能的影响因素分析

杨耀1.陈平2,3.施志聪*1

(1.广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510000;

2.深圳市电科电源股份有限公司,广东 深圳 518000;3.衡阳电科电源有限公司,湖南 衡阳 421000)

摘要:以木质素磺酸钠和酚醛树脂为前驱体,采用喷雾干燥和油浴干燥两种方法制备硬碳前驱体,前驱体在预氧化、碳化及清洗步骤后得到硬碳材料。通过扫描电子显微镜、X 射线衍射、氮气吸附/脱附测试和拉曼光谱等方法探究采用不同制备方法合成的硬碳材料在结构形貌和物相上的差别,并通过电化学测试分析所制备的硬碳材料的电化学性能。结果表明,采用喷雾干燥法合成的硬碳前驱体制备的硬碳材料具有更稳定的球形结构和较小的比表面积。作为钠离子电池负极材料,这种硬碳材料在电池中展现出更高的首次库伦效率,并且具有更稳定的循环性能。

关键词:硬碳;钠离子电池;负极材料;喷雾干燥;油浴干燥

中图分类号:TM911 文献标识码:A 文章编号:0258-3283(2025)01-0045-06

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0308

Analysis of Factors Affecting the Sodium Storage Performance of Hard Carbon Anode Materials YANG Yao¹, CHEN Ping^{2,3}, SHI Zhi-cong^{*1} (1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510000, China; 2.BST Power (Shenzhen) Limited, Shenzhen 518000, China; 3. Hengyang BST Power Limited, Hengyang 421000, China)

Abstract: The sodium lignosulfonate and phenolic resin are used as the precursors to prepare hard carbon precursors through spray drying or oil bath drying methods. The final hard carbon material is obtained after pre-oxidation, carbonization, and cleaning steps. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction, nitrogen adsorption/desorption test, and Raman spectroscopy are used to investigate the differences in the structure and phase of the hard carbon materials synthesized by different preparation methods. The electrochemical performance of the materials prepared by the two methods is analyzed through electrochemical tests. The results indicate that the hard carbon material prepared from hard carbon precursor synthesized by the spray drying method exhibits a more stable spherical structure and smaller specific surface area. As an anode material for sodium ion batteries, this hard carbon material demonstrates higher initial Coulombic efficiency in the battery and better cycling stability.

Key words: hard carbon; sodium ions batteries; anode material; spray drying; oil bath drying

锂离子电池被认为是应用于不同设备的最先 进的储能技术之一。然而,锂的资源是很有限的, 并且在世界范围内分布不均,因此需要替代的电 池技术[1-3]。钠在地壳和海水中非常丰富,钠的开 发受到了特别大的关注[4,5]。由于钠离子半径比 较大(1.02 Å),商用石墨(层间距为 0.34 nm)应 用在钠离子电池的负极材料上往往表现出较差的 倍率性能和循环稳定性[6,7]。难石墨化和无序的 硬碳具有更大的层间距(一般可>0.36 nm),可以 容纳钠离子在材料中的嵌入和脱出。作为钠离子 电池的负极材料,硬碳具有最佳的电化学综合性 能,成本低,制备方法简单,被认为是钠离子电池 最理想的负极候选材料,并展现出潜在的工业应 用前景[8-10]。然而,硬碳的初始库仑效率(ICE) 不足是主要瓶颈,这不可避免地阻碍了其进一步 的工业应用。影响首次库伦效率的原因有许多方 面,可分为内在结构(石墨化程度、孔隙结构、缺陷等)和外在因素(电解质和粘结剂等)[11,12]。

硬碳材料的形态可以是球形、线状和块状,通常继承自前驱体结构,可以通过简单改变硬碳材料的合成方法从而调控硬碳材料的内在结构和形貌^[13-16]。Zhang等^[17]采用溶胶-凝胶法,将蔗糖和酚醛树脂溶于水中,在60℃下搅拌烘干后再碳化得到块状硬碳材料。酚醛树脂覆盖在蔗糖表面,在碳化过程中形成交联结构,同时抑制了蔗糖的发泡过程,使得硬碳材料具有高层间距和比表面

收稿日期:2024-05-24;修回日期:2024-07-01

基金项目:科技部国家重点研发计划项目(2022YFE0202400, 2022-2024)。

作者简介:杨耀(2000-),男,安徽阜阳人,硕士生,主要研究 方向为钠离子电池硬碳负极材料。

通讯作者:施志聪,E-mail:zhicong@gdut.edu.cn。

积低的特征。制备的硬碳材料有 1.54 m²/g 的低比表面积和 87%的高首次库伦效率,具有在 0.1 C 的电流密度下 150 次循环后容量保持率为 90%的高稳定保持率。Zhang 等^[18]使用喷雾干燥法制备石墨化多孔碳微球,将炭黑作为碳源,蔗糖作为硬碳源和粘结剂,2 600 ℃石墨化后形成蔗糖硬碳壳层覆盖在炭黑球表面的球形结构,纳米粒子之间的间隙和粒子的空心结构构成了多孔结构,使得材料提供了更多储存活性粒子的空间。其制备的硬碳材料组装的锂离子半电池在 50 mA/g 的恒电流下首次放电比容量为 719 mA·h/g。

喷雾干燥法可以制备出球形材料,球形材料的低比表面积、高结构稳定性和高堆积密度等优点十分适用于电池的负极材料^[19]。本文介绍了两种硬碳材料,借助木质素磺酸钠丰富的含氧官能团作为与酚醛树脂作用的活性位点,通过喷雾干燥法合成具有高度支化网络的硬碳前驱体微球,同时采用油浴干燥法合成块状硬碳材料,并且通过后续合理的碳化及洗涤程序,合成高性能的硬碳材料。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

GSL1500X-OTF 型高温管式炉、MSK-110 型 电池封口机(合肥科晶材料技术有限公司); BAS124S-CW 型电子天平(德国赛多利斯公司); DZF-6000 型真空干燥箱(上海索普仪器有限公 司);ZNCL-GS型磁力搅拌油浴锅(上海予申仪器 有限公司); NAI-GZJ 型喷雾干燥机(上海那艾实 验仪器有限公司);02-50-10型裁片机(沧州兴业 公司);SUPER1200 型手套箱(上海米开罗那公 司);CT2001A型充放电测试仪(武汉市蓝电电子 股份有限公司);ZIVE SP1 型电化学工作站(韩国 WonATech 公司);3H-2000PS 型全自动比表面积 孔径分析仪(北京贝士德公司); D/max-Ultima IV 型 X 射线衍射仪(日本理学电子株式会社); Hitachi SU8010型扫描电子显微镜(日本日立公 司); inVia 2000 型拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司)。

无水乙醇(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);木质素磺酸钠(分析纯)、酚醛树脂(生物试剂)、海藻酸钠(分析纯)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 木质素磺酸钠和酚醛树脂复合硬碳的制备

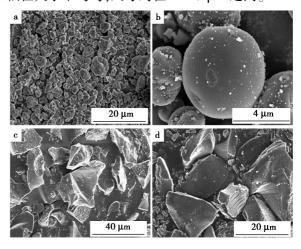
配制喷雾前驱体溶液的固含量为 5 wt%,设置两种原料为 $m(木质素磺酸钠):m(酚醛树脂)=5:5。将酚醛树脂溶于无水乙醇中,搅拌 3 h。木质素磺酸钠溶于去离子水中搅拌均匀。将酚醛树脂溶液倒入木质素磺酸钠溶液中,继续搅拌 3 h,得到喷雾前驱体溶液。喷雾参数设置:出口温度为 160 <math>^{\circ}$ 、物料流速为 370 mL/h。喷雾后得到深黄色固体颗粒。将喷雾后样品于马弗炉中烧至160 $^{\circ}$ 、升温速率 5 $^{\circ}$ 个/min,预烧时间 4 h。将预氧化后的样品放入管式炉中,在氩气氛围下,升温速率 5 $^{\circ}$ 个/min,烧至 1 200 $^{\circ}$ 、碳化时间 2 h,得到硬碳材料,经去离子水清洗后得到最终样品。

同时制备了用油浴干燥的样品作对比,前驱体混合溶液制备过程一致,前驱体溶液放入油浴锅,在80℃搅拌3h,然后将油浴后的样品在120℃下干燥,得到硬壳状的样品,研磨成粉末,后续预氧化、碳化和清洗过程和喷雾样品一致。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征分析

利用扫描电子显微镜对材料的形貌进行了表征,采用喷雾干燥法制备的前驱体所得到的硬碳呈现球形(图 1a、1b),部分球体呈凹陷状,颗粒大小比较均匀。球体之间粘连较小,这是由于预氧化有助于增加材料交联度,从而抑制材料在高温下的聚合[19-21]。油浴干燥的硬碳样品则呈现块状(图 1c、1d),表面较光滑,几乎没有孔道结构,颗粒大小不均匀,尺寸约在 4~40 μm 之间。



a、b 为喷雾干燥硬碳材料; c、d 为油浴干燥硬碳材料 **图 1** 不同材料的扫描电镜图

Fig.1 SEM of different materials

2.2 结构表征分析

两种硬碳材料均表现出硬碳典型的两个宽衍射峰(图 2),两种样品在洗涤后仍有少部分杂质残余,有少量 K_3 Na(SO_4) $_2$ (PDF 20-0928)的存在 $^{[21,22]}$ 。其中油浴干燥的样品(002)衍射峰相对于喷雾干燥样品右移,则由布拉格方程(1)和谢乐公式(2)可以算出碳层间距 d_{002} 以及碳层的厚度 L_a 以及长度 L_a 。

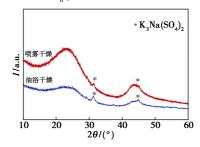


图 2 不同硬碳材料的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of different hard carbon materials

$$2d_{002}\sin\theta = \lambda \tag{1}$$

$$L = K\lambda/(\beta\cos\theta) \tag{2}$$

式中 $,d_{002}$ 为碳层间距 $,nm;\theta$ 为入射X射线与晶面之间的夹角 $;\lambda$ 为X射线波长 $;\beta$ 为半峰宽;K为谢乐常数。

计算得到的数据在表 1 中列出,可看到两种 便碳材料的碳层间距都很大,Cao 等^[22]提出储钠 的碳层间距至少要>0.37 nm。大的碳层间距有 利于钠离子在硬碳间的插入脱出^[23]。分析碳层 厚度和长度数据可知两种硬碳的石墨微晶尺寸都 很小,说明石墨化程度都很低,喷雾干燥样品的石墨化程度略高于油浴干燥样品。

表 1 硬碳材料的结构特征

Tab.1 Structural characteristic of hard carbon materials

Sample	d_{002}/nm	L_c/cm	L _a /nm	$I_{\mathrm{D}}/I_{\mathrm{G}}$
喷雾干燥	0. 403	0. 506	1. 05	1. 28
油浴干燥	0.412	0. 431	0.890	1. 35

拉曼光谱可以表征硬碳材料的无序度,其中约在 1 345 和 1 584 cm⁻¹处出现了两峰(图 3),分别为硬碳材料的 D 带和 G 带。两峰的强度比(I_D/I_C)被用来表示碳材料的缺陷密度, I_D/I_C 大,则缺陷密度大。通过计算可知(表 1),喷雾干燥硬碳和油浴干燥硬碳 I_D/I_C 分别为 1.28 和 1.35,因此油浴干燥样品缺陷密度较大。缺陷包括石墨烯片层内部的空位、杂原子和边缘等,可增加硬碳材料对钠离子的吸附能力,由于存在一定的扩散壁垒以及钠离子与缺陷之间较强的结合能,过多的缺陷浓度将导致电池的首次库伦效率降低,这

也被称为"陷阱效应"。

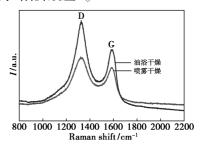


图 3 不同硬碳材料的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectra of different hard carbon materials

从氮气吸附/脱附曲线可以看出两种材料均为典型的Ⅲ型曲线(图 4a),这种曲线多表明材料中含有大孔或无孔结构,两种材料具有相似的孔结构。由于 N₂ 的吸附与脱附过程仅局限于样品的表面区域,因此,BET 比表面积测试的结果主要局限于对碳材料"开孔"结构的评估。

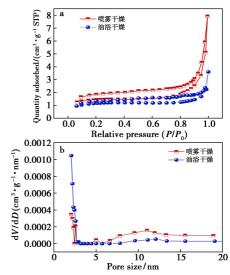


图 4 a.不同合成方法制备的硬碳的氮气吸附/脱附等 温曲线;b.不同合成方法制备的硬碳的孔径分布曲线

 $\begin{aligned} \textbf{Fig.4} & \text{ a.N}_2 \text{ adsorption-desorption isotherms of hard} \\ & \text{ carbon prepared by different synthetic methods;} \\ & \text{ b.Corresponding pore size distribution curves of hard} \\ & \text{ carbon prepared by different synthetic methods} \end{aligned}$

表 2 中给出了两种材料的比表面积和孔径相 关参数,喷雾干燥样品和油浴干燥样品的比表面

表 2 不同制备方法硬碳材料的比表面积和孔径

Tab.2 Specific surface area and pore size structure of hard carbon prepared by different synthetic methods

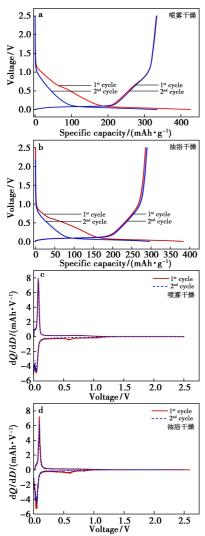
Synthetic method	BET surface area/ (m² •g ⁻¹)	Total pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm
喷雾干燥	4. 4	0. 011 0	9. 9
油浴干燥	3. 7	0.004 1	4. 5

积均非常小,有利于降低硬碳材料与电解液的接触面积,从而减少副反应的发生,有利于提升首次库伦效率。喷雾干燥样品平均孔径和总孔体积大于油浴干燥样品,则比表面积略大于油浴样品。

2.3 硬碳负极电化学性能分析

采用恒流充放电测试, 先用 20 mA/g 的电流活化 3 圈后, 再用 50 mA/g 的电流进行长循环测试, 测试两种材料的电化学性能。

图 5a、5b 为两种硬碳材料前两圈的充放电曲线,喷雾干燥样品和油浴干燥样品首次放电容量分别为 426.3 和 382.8 mA·h/g,首次库伦效率分别为 78.36%和 74.59%。两种硬碳材料的储钠比容量都极高,并且 0.1 V 以下的长平台区域提供了大部分的储钠脱钠的容量,有利于电池的循

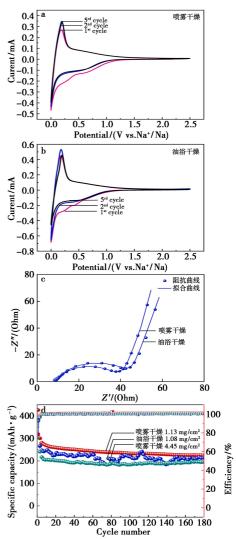


a、b 为两种硬碳材料在 20 mA/g 电流密度下的充放电曲线; c、d 为两种硬碳材料首次循环的 dQ/dD 曲线

图 5 硬碳材料充放电曲线及 dQ/dD 曲线图 Fig.5 Charge discharge curve and dQ/dD curve of hard carbon materials

环稳定性增加^[24]。其中喷雾干燥样品的首次库伦效率优于油浴干燥样品。图 5c、5d 为两种材料首圈恒流充放电的微分容量(dQ/dD)曲线,可以看到两种硬碳材料都在 0.1 V 处左右存在尖峰,说明钠离子在硬碳闭孔中的化学吸附和团簇主要集中在 0~0.1 V 之间,对应于充放电曲线中 0~0.1 V 的长充放电平台^[25]。喷雾干燥样品的峰相比于油浴干燥样品更加尖锐,说明喷雾干燥材料在充放电过程中极化更小,两种材料在第 1 次放电过程中都在 0.6 V 处有峰存在,但是在第 2 圈放电过程中该峰消失了,说明此处存在固体电解质膜的形成以及一些不可逆的钠的损失。

图 6a、6b 图为两种硬碳材料的循环伏安法



 $a \ b$ 为两种硬碳材料在的 CV 曲线(扫速为 $0.2 \ mV/s$); c 为两种硬碳材料循环前的阻抗曲线;

d 为两种硬碳材料在 50 mA/g 恒电流的长循环曲线

图 6 电化学性能图

Fig.6 Electrochemical performance diagrams

(CV)曲线,可以看到首圈 CV 曲线特征基本上和 dQ/dD 曲线相吻合,且从第 2 圈和 5 圈的 CV 曲 线重合度可看喷雾干燥样品的循环稳定性更好。

图 6c 为两种硬碳材料循环前的阻抗图,每个图由一个半圆弧和一条直线组成,分别反映了电荷转移过程和钠离子在电极材料中的固相扩散行为。拟合之后得到喷雾干燥样品和油浴干样品的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 34. 23 和 36. 64 Ω ,并且喷雾干燥样品的直线斜率高于油浴干燥样品,表明喷雾干燥所得的球形硬碳材料更有利于钠离子在硬碳材料间的扩散,两种硬碳材料的电阻都很小。大的层间距离可以有效降低扩散电阻和电荷转移电阻,增强钠离子扩散的动力学行为。

图 6d 为两种硬碳材料的长循环曲线图,其中喷雾干燥样品在循环 180 周后循环保持率为79.10%,当在面载量高至4.45 mg/cm²时,电池的首次放电比容量为377.6 mA·h/g,在50 mA/g的恒电流下循环180 周后,循环保持率为81.14%。球形材料的堆实密度高,可提供更大的体积能量密度。

3 结论

本文分别通过喷雾干燥法和油浴干燥法合成了硬碳前驱体材料。得益于前驱体的支化结构,最终合成的两种硬碳材料的层间距较大,分别为0.403和0.412 nm,首次放电比容量分别为426.3和382.8 mA·h/g。材料的高度支化结构有助于减少比表面积,同时抑制碳原子在高温下的重排,增加硬碳材料的无序程度。其中借助喷雾干燥法合成的前驱体制备的球形硬碳材料极化更小,并且堆积密度高,表现出更大的储钠容量以及更稳定的循环性能。另外,喷雾干燥法也适用于工业化生产,为大规模生产硬碳材料提供了一种可行性高的思路。

参考文献:

- [1] Wang J R, Xi L, Peng C X, Song X, Wan X H, Sun L Y, Liu M A, Liu J. Adv. Eng. Mater, 2024, 26(8): 2 302 063.
- [2]Gao C, Zhang S T, Pang H. Chem. Reagents, 2022, 44(10):1 482-1 490. 高春,张松涛,庞欢.化学试剂, 2022, 44(10):1 482-1 490.
- [3] Huang X Y, Liu J, Huang Z X, Ke X, Liu L Y, Wang N G, Liu J P, Guo Z P, Yang Y, Shi Z C. Electrochim. Acta,

- 2020,333:10.
- [4] Dang M M, Liu M H, Guo Y Y, Tian Y F. Chem. Reagents, 2021, 43(10):1 342-1 347. 党铭铭, 刘民华, 郭永艳, 田雁飞. 化学试剂, 2021, 43(10):1 342-1 347.
- [5] Fan M P, Chen Y C, Chen Y M, Huang Z X, Wu W L, Wang P, Ke X, Sun S H, Shi Z C. Rare Metals, 2022, 41(4):1 294-1 303.
- [6] Kim H, Hyun J C, Kim D, Kwak J H, Lee J B, Moon J H, Choi J, Lim H D, Yang S J, Jin H M, Ahn D J, Kang K, Jin H J, Lim H K, Yun Y S. Adv. Mater., 2023, 35(12): 10.
- [7] Au H, Alptekin H, Jensen A C S, Olsson E, O'eefe C A, Smith T, Crespo-Ribadeneyra M, Headen T F, Grey C P, Cai Q, Drew A J, Titirici M M. Energy Environ. Sci., 2020, 13(10):3 469-3 479.
- [8] Chen X Y, Liu C Y, Fang Y J, Ai X P, Zhong F P, Yang H X, Cao Y L. Carbon Energy, 2022, 4(6):1 133-1 150.
- [9] Chu Y, Zhang J, Zhang Y B, Li Q, Jia Y R, Dong X M, Xiao J, Tao Y, Yang Q H. Adv. Mater., 2023, 35(31):18.
- [10] Zeng Z, Mao Y Y, Hu Z H, Chen K, Huang Q K, Song Y, Wu Z G, Zhang P, Chen T, Guo X D. Ind. Eng. Chem. Res., 2023, 62(38):15-343-15-359.
- [11] Yang Y R, Wu C, He X X, Zhao J H, Yang Z, Li L, Wu X Q, Li L, Chou S L. Adv. Funct. Mater., 2024, 34(5):
- [12] Zheng J Q, Guan C H, Li H X, Wang D J, Lai Y Q, Li S M, Li J, Zhang Z. Adv. Energy Mater., 2024, 14(15): 2 303 584.
- [13] Kim J B, Lee G H, Lau V W H, Zhang J L, Zou F, Chen M Z, Zhou L M, Nam K W, Kang Y M. Phys. Chem. C, 2021, 125(27):14 559-14 566.
- [14] Wu F, Dong R Q, Bai Y, Li Y, Chen G H, Wang Z H, Wu C. ACS Appl. Mater. Interf., 2018, 10(25): 21 335-21 342.
- [15] Yu C Y, Hou H Y, Liu X X, Yao Y, Liao Q S, Dai Z P, Li D D. Int. J. Hydrogen Energ., 2018, 43(6): 3 253-3 260.
- [16] Liang Z L, Yang Y, Li H, Liu L Y, Shi Z C. J. Electro-chem., 2021, 27(2):177-184. 梁振浪, 杨耀, 李豪, 刘丽英, 施志聪. 电化学, 2021, 27(2):177-184.
- [17] Zhang H M, Ming H, Zhang W F, Cao G P, Yang Y S. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(28):23766-23774.

- [18] Zhang L, Zhang M J, Wang Y H, Zhang Z L, Kan G W, Wang C G, Zhong Z Y, Su F B. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(26); 10 161-10 168.
- [19] Zhang G F, Zhang L J, Ren Q J, Yan L, Zhang F M, Lv W J, Shi Z Q. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13(27): 31 650-31 659.
- [20] Bobyleva Z V, Drozhzhin O A, Alekseeva A M, Dosaev K A, Peters G S, Lakienko G P, Perfilyeva T I, Sobolev N A, Maslakov K I, Savilov S V, Abakumov A M, Antipov E V. ACS Appl. Energy. Mater., 2022, 6(1):181-190.
- [21] Ghimbeu C M, Zhang B, De-Yuso A M, Réty B, Tarascon J M. *Carbon*, 2019, **153**; 634-647.

- [22] Cao Y L, Xiao L F, Sushko M L, Wang W, Schwenzer B, Xiao J, Nie Z M, Saraf L V, Yang Z G, Liu J. Nano Lett., 2012, 12(7):3783-3787.
- [23] Jin Q Z, Wang K L, Li H M, Li W, Feng P Y, Zhang Z C, Wang W, Zhou M, Jiang K. Chem. Eng. J., 2021, 417:
- [24] Kamiyama A, Kubota K, Igarashi D, Youn Y, Tateyama Y, Ando H, Gotho K, Komaba S. Angew. Chem. Int. Edit., 2021, 60(10):5114-5120.
- [25] Chen M H, Luo F Q, Liao Y C, Liu C R, Xu D W, Wang Z, Liu Q, Wang D, Ye Y Y, Li S R, Wang D C, Zheng Z F. J. Electroanal. Chem., 2022, 919;116–526.

《化学试剂》期刊栏目介绍

1 特约专题

主要针对行业当前研究热点或某一领域突出创新成果进行组稿,要求稿件创新性强、研究价值大、学术方面达到国内同行业先进水平、有较好的科学性和实用性。

2 生化与药用试剂

主要报道生物材料、抗癌药物、诊断试剂、生化试剂等新方向的研究进展和成果展示。

3 功能材料

主要报道光催化材料、荧光探针、晶体配合物、吸附材料、纳米材料等方向的研究进展。

4 电化学和新能源

主要报道能源催化与存储电化学、环境催化电化学、电极材料制备、电化学传感、生物质能转化与利用等领域的技术创新成果。

5 电子化学品

主要报道电子工业中常用的专用化学品,包括高纯试剂、特种气体、电镀化学品、PCB 化学品等方面的研究进展和创新成果。

6 化学品与环境

主要报道与环境相关的化学品应用研究,包括空气、土壤、水、食品等方面的化学物质检测。

7 综述与专论

综述与评论化学试剂、精细化学品、专用化学品、绿色化学品等应用领域的研究成果、最新进展及前景预测。

8 分析与测试

主要报道分析方法、仪器检测、成分分析等方面的新技术、新工艺。

9 标准物质与标准品

主要报道标准物质与标准品的制备过程及发展现状、标准物质的纯度分析及评价。

10 分离提取技术

主要报道与天然产物、精细化学品、化学试剂等成分分析相关的分离提取技术。

11 合成与应用

主要报道与化学试剂、精细化学品、专用化学品生产和研制有关的新成果、新产品、新技术、新工艺等。