



# 高性能竹基硬碳材料的制备及其储钠性能研究

徐子康<sup>1</sup>, 王来滨<sup>2</sup>, 袁永锋<sup>1</sup>, 王秀丽<sup>2</sup>, 郭绍义<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学机械工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

**摘要:** 生物质硬碳是钠离子电池理想的负极材料, 但存在初始库伦效率低以及循环性能和倍率性能差等问题。以竹子作为前驱体, 通过两步热解制备竹基硬碳材料, 并通过优化硬碳的碳层间距、石墨化程度、比表面积和孔径, 提高了储钠性能。利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、氮气等温吸附脱附等测试表征硬碳的微观结构, 通过循环充放电、倍率测试考察硬碳的电化学性能, 采用电化学阻抗、恒电流间歇滴定和不同扫描速率下的循环伏安测试分析硬碳的储钠动力学。结果表明: 以 1400 °C 热解制备的硬碳 (Bam-1400) 显示出优异的电化学性能。在 0.1 C (1 C=372 mA/g) 电流密度下最高初始库伦效率达 91.9%, 可逆比容量为 308.8 mAh/g; 循环 200 次后, 容量保持率为 97.3%, 且在 7 C 高倍率下可逆比容量为 134.7 mAh/g。动力学分析表明, Bam-1400 储钠行为以扩散主导, 同时表现出高效的离子迁移和较低的界面阻抗, 证实其优异的电化学性能归因于快速的反应动力学。该研究可为生产低成本、高性能的钠离子电池生物质硬碳负极材料提供理论指导。

**关键词:** 竹子; 硬碳; 微观结构; 热解温度; 钠离子电池

**中图分类号:** TM912

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2025) 11-0753-13

**引文格式:** 徐子康, 王来滨, 袁永锋, 等. 高性能竹基硬碳材料的制备及其储钠性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(6): 753-765.

**Reference Format:** XU Zikang, WANG Laibin, YUAN Yongfeng, et al. A study on the preparation and sodium storage properties of high-performance bamboo-based hard carbon materials[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(6): 753-765.

## A study on the preparation and sodium storage properties of high-performance bamboo-based hard carbon materials

XU Zikang<sup>1</sup>, WANG Laibin<sup>2</sup>, YUAN Yongfeng<sup>1</sup>, WANG Xiuli<sup>2</sup>, GUO Shaoyi<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Biomass hard carbon is an ideal anode material for sodium-ion batteries, but there are problems such as low initial coulombic efficiency, poor cycling performance and rate performance. Bamboo-based hard carbon materials were prepared by two-step pyrolysis using bamboo as a precursor, and the sodium storage properties were improved by optimizing the carbon layer spacing, degree of graphitization, specific surface area and pore size of the hard carbon. The microstructure of hard carbon was analyzed by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, nitrogen isothermal adsorption and desorption, the electrochemical properties of hard carbon were investigated by cyclic charging and discharging and rate performance test, and the sodium storage mechanism of hard carbon was analyzed by electrochemical impedance test, galvanostatic intermittent titration technique and cyclic voltammetry tests at different scan rates. The results showed that the hard carbon (Bam-1400) prepared by pyrolysis at 1400 °C displayed excellent electrochemical performance. The highest initial coulombic

收稿日期: 2025-03-10 网络出版日期: 2025-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(52073253)

作者简介: 徐子康(1998—), 男, 安徽铜陵人, 硕士研究生, 主要从事钠离子电池材料方面的研究。

通信作者: 袁永锋, E-mail: yuanyf@zstu.edu.cn

efficiency of 91.9% was achieved, and the reversible capacity was 308.8 mAh/g at a current density of 0.1 C (1 C=372 mA/g). The capacity retention was 97.3% after 200 cycles, and the reversible capacity was 134.7 mAh/g at a high rate of 7 C. Kinetic analysis showed that the sodium storage behavior of Bam-1400 was dominated by diffusion, while exhibiting efficient ion migration and low interfacial impedance, confirming that the excellent electrochemical performance of Bam-1400 was attributed to the fast reaction kinetics. This study can provide theoretical guidance to produce low-cost and high-performance hard carbon anode materials for sodium-ion batteries.

**Key words:** bamboo; hard carbon; microstructure; pyrolysis temperature; sodium-ion battery

## 0 引言

锂离子电池因高能量密度、长循环稳定性和良好的倍率性能等优势,在全球电子设备和大规模储能市场展现出广阔的发展前景,但锂资源的高成本和分布不均限制了其在大规模储能领域的应用<sup>[1-2]</sup>。钠元素在地壳中储量丰富且分布广泛,具备显著的低成本优势,同时其与锂同属元素周期表中的同一主族,二者在理化性质上高度相似,因此钠离子电池被视为锂离子电池的理想替代者<sup>[3]</sup>。由于钠离子半径(0.102 nm)比锂离子半径(0.076 nm)大,与石墨等负极材料难以形成稳定的插层化合物,而且钠离子在嵌入和脱出过程中会使电极产生显著的体积膨胀,导致结构的坍塌<sup>[4-5]</sup>。因此,许多适用于锂离子电池的碳基负极材料不适用于钠离子电池,这为钠离子电池负极材料的开发带来了挑战。

生物质前驱体不仅具有可再生、资源丰富且价格低廉等优势,而且热解后保留的孔隙结构可以提供丰富的钠离子吸附位点,因而有望成为高比容量的硬碳负极材料。生物质硬碳材料孔隙结构的精准调控对其电化学性能具有决定性影响,其中微孔可为钠离子提供丰富的活性位点,而介孔和大孔促进电解液的渗透和离子快速传输。通过优化生物质硬碳的微孔、介孔和大孔结构平衡,能够有效提高硬碳的初始库伦效率以及循环和倍率性能<sup>[6]</sup>。具有分层多级孔隙结构的硬碳能在一定程度上缓冲循环过程中的体积变化,对维持电极稳定性起到了积极的作用<sup>[7]</sup>。目前,研究人员已成功利用竹子前驱体制备了硬碳负极材料。例如,Yu等<sup>[8]</sup>使用机械球磨的方法制备了竹基硬碳,研究了球磨时间对硬碳储钠性能的影响,发现经过20 min球磨的硬碳在17.5 mA/g电流密度下可逆比容量为315.2 mAh/g,初始库伦效率为79.3%;Wang等<sup>[9]</sup>将三聚氰胺与硬碳以不同的质量比混合,通过800 °C热解成功合成了氮掺杂的竹基硬碳,最佳质量比(三聚氰胺与硬碳的质量比为1:1)的硬碳在30 mA/g电流密度下可

逆比容量为329.1 mAh/g,初始库伦效率为85.5%。近年来,尽管关于竹基硬碳的研究已取得显著进展,但是针对其微观结构的系统性研究仍显不足。

本文以资源丰富、可再生的竹子为前驱体,通过2步热解法合成了具有优异电化学性能的钠离子电池生物质硬碳负极材料。通过调控高温阶段热解温度(1200~1500 °C),优化了竹基硬碳的碳层间距、石墨化程度、比表面积和孔径,提高了硬碳的初始库伦效率、循环和倍率性能,以期生产低成本、高性能的钠离子电池生物质硬碳负极材料提供理论指导。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

竹子购于湖北丰源竹生物科技有限公司。无水乙醇( $C_2H_6O$ )和氢氧化钾(KOH)购于杭州高晶精细化工有限公司,浓盐酸(HCl)购于安徽金粤新材料科技有限公司,海藻酸钠( $C_6H_7O_6Na$ )和六氟磷酸钠( $NaPF_6$ )电解液购于上海麦克林生化科技股份有限公司,导电炭黑(Super P)购于国药集团化学试剂有限公司,上述试剂均为分析纯。

### 1.2 硬碳的制备

将竹子切碎成纤维状,用去离子水清洗,80 °C干燥12 h;干燥后将其转移至管式炉,在高纯氩气保护下,以2 °C/min的速率升温至500 °C,保温2 h后取出,研磨粉碎;将粉碎后的样品使用1 mol/L KOH溶液和3 mol/L HCl溶液依次浸泡24 h,用去离子水反复冲洗直至溶液呈中性;烘干后,称取1 g样品置于刚玉瓷舟中,以2 °C/min的速率分别升温至1200、1300、1400 °C和1500 °C,冷却至室温后过筛(筛网为1800~3000目),得到4组硬碳,分别命名为Bam-1200、Bam-1300、Bam-1400和Bam-1500。

### 1.3 电极的制备

取0.03 g海藻酸钠,溶解到2 mL去离子水中,

得到海藻酸钠溶液;称取 0.03 g 导电炭黑和 0.24 g 活性物质,分散到海藻酸钠溶液中,磁力搅拌 12 h,得到所需浆料。使用刮刀将浆料均匀涂覆在厚度为 0.1 mm 的铝箔上,涂覆厚度为 100  $\mu\text{m}$ ,并置于 80  $^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥 24 h。将干燥后的极片辊压(压力为 2 MPa)处理,以提升其致密度和机械强度,再使用冲片机冲压成直径 13 mm 的圆形电极片;电极片的厚度为 0.02 mm,面密度为 0.8~1.2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

#### 1.4 材料表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010, 日本日立高新技术公司)和透射电子显微镜(TEM, JEOL-2100F, 日本电子 JEOL 公司)对硬碳材料的微观形貌和结构进行观察,使用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2250PC, 日本 Rigaku 公司)对硬碳材料晶相结构进行表征,使用激光显微拉曼光谱仪(Raman, ThinVia, 英国雷尼绍公司)分析硬碳材料的石墨化程度,使用 X 射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi, 美国赛默飞世尔科技公司)分析硬碳材料表面元素和化学态,使用比表面积及孔径分析仪(BET, JW-BK112, 北京精微高博仪器有限公司)测定硬碳材料的比表面积和孔径。

#### 1.5 电化学测试

在高纯氩气填充的手套箱中组装 CR2025 型纽扣电池,水和氧气浓度均低于 0.1 ppm。使用 1 mol/L 六氟磷酸钠( $\text{NaPF}_6$ )溶解在二甲醚溶液中作为电解液,钠片和玻璃纤维膜(Whatman, GF/F)分别作为对电极和隔膜。组装好的纽扣电池在蓝电电池测试仪(CT2001A, 武汉蓝电电子有限公司)上进行恒电流充放电(GCD)和倍率性能测试,电压窗口为 0.001~2.5 V。循环伏安(CV)、电化学阻抗(EIS)和恒电流间歇滴定(GITT)在辰华电化学工作站(CHI660E, 上海辰华仪器有限公司)进行。CV 扫描速率为 0.1~0.8  $\text{mV}/\text{s}$ 。EIS 在 0.1 Hz~100 kHz 的频率范围内进行,振幅为 5 mV。

## 2 结果与分析

### 2.1 形貌结构分析

不同热解温度下的硬碳 SEM 图像如图 1 所示。从图中可以看出,硬碳呈现出菱角分明的不规则颗粒结构。筛分后,颗粒尺寸比较均匀,在 5~10  $\mu\text{m}$  之间。球磨过程带来一些更加细小的颗粒,这些小颗粒附着在大颗粒表面,其尺寸小于 1  $\mu\text{m}$ 。

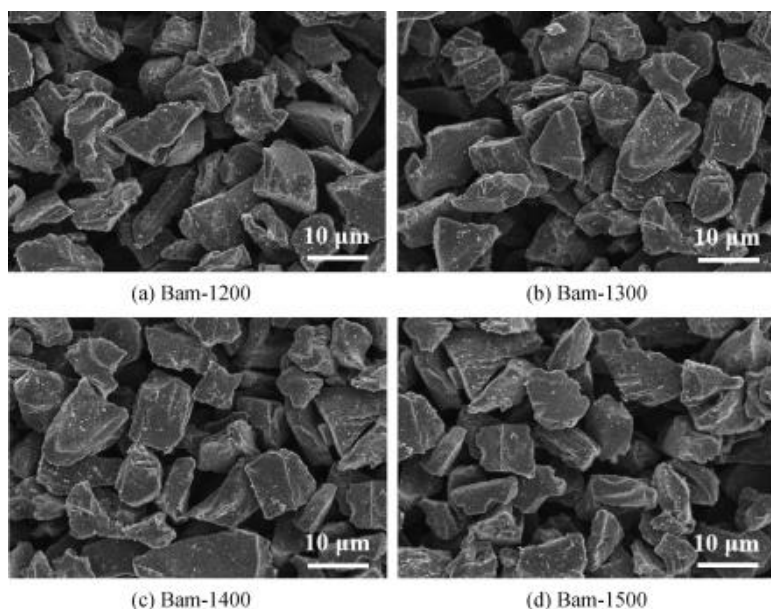


图 1 不同热解温度下的硬碳的 SEM 图像

为了进一步分析热解温度对硬碳微观结构的影响,对 Bam-1200、Bam-1300、Bam-1400 和 Bam-1500 进行了 TEM 表征测试,结果见图 2。从图 2(a)可以看出:碳微晶呈现出 3 组不同的结构,分别为高度无序结构(圆形区域)、类石墨结构(长方形区域)和孔隙结构(三角形区域)。随着温度的升高,微

晶进一步发育,相邻的短程无序碳微晶同向延长,尺寸逐渐变大,连接形成类石墨结构(见图 2(b))。图 2(c)显示:在高温下短程无序碳微晶卷曲堆积形成更多的孔隙结构。在图 2(d)中,边缘处部分区域卷曲的碳微晶趋向平行分布,形成了更多的类石墨结构,这是由于热解温度过高导致石墨化程度的增加<sup>[10-11]</sup>。

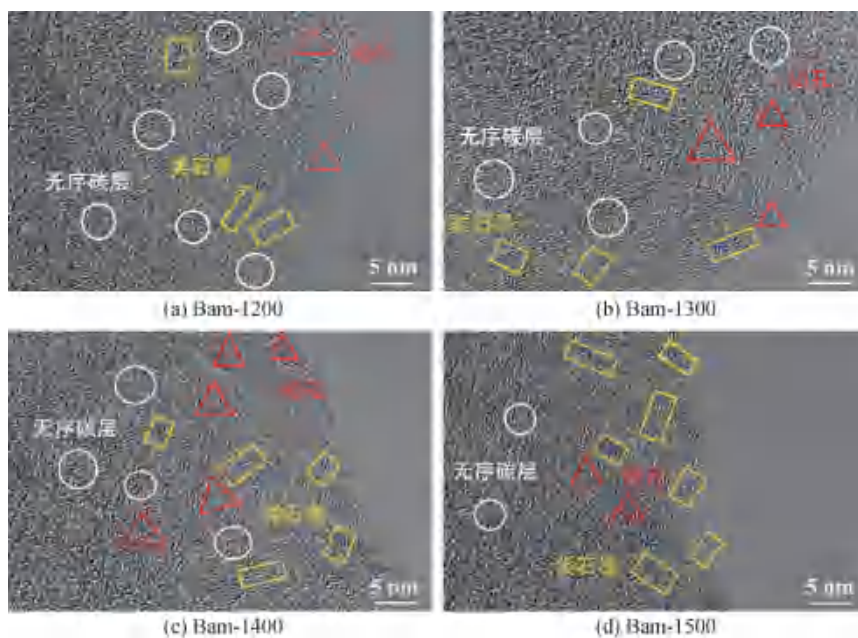


图2 不同热解温度下的硬碳的 TEM 图像

通过氮气等温吸脱附测试表征分析了材料的比表面积和孔径,结果见图3。从图3(a)可以看出,硬碳表现出Ⅱ型等温吸脱附曲线特征,在较小的相对

压力下( $0 < P/P_0 < 0.1$ ),吸附曲线的短尾表明了微孔的存在,在高相对压力下( $0.9 < P/P_0 < 1.0$ ),快速吸附到饱和状态,表明硬碳存在介孔和少量大孔,

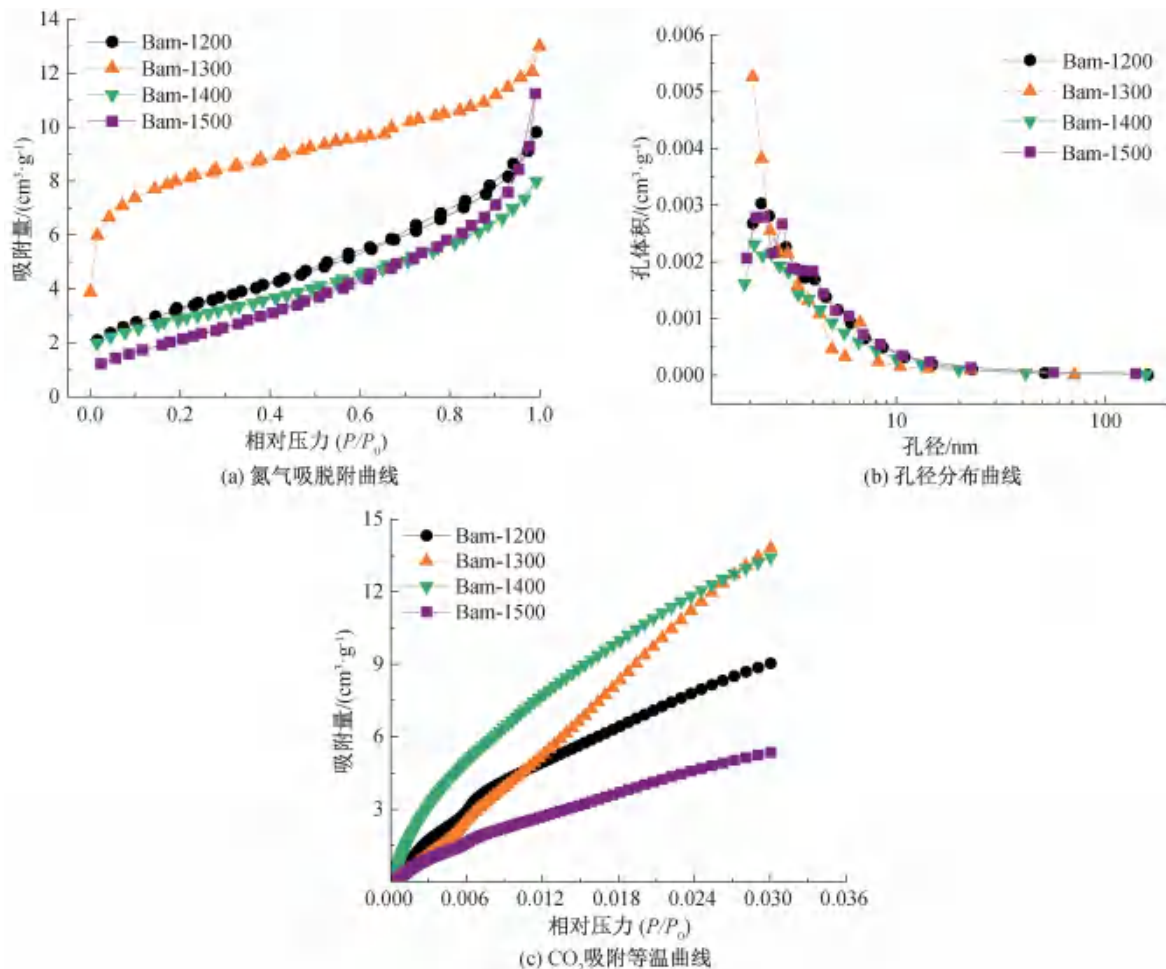


图3 不同热解温度下的硬碳的氮气等温吸脱附、孔径分布及  $\text{CO}_2$  吸附等温曲线

Bam-1200、Bam-1300、Bam-1400 和 Bam-1500 比表面积分别为 11.28、28.07、10.01  $\text{m}^2/\text{g}$  和 7.39  $\text{m}^2/\text{g}$ 。孔径分布曲线见图 3(b),从图中可以看出,孔径范围为 1.8~160 nm,主要分布在 2.2 nm 左右,分层多级孔结构是由于热解过程气体的逸出所致,这种结构促进了电解液的渗透和钠离子的转移。Bam-1200、Bam-1300、Bam-1400 和 Bam-1500 孔体积分别为 0.015、0.023、0.018  $\text{cm}^3/\text{g}$  和 0.012  $\text{cm}^3/\text{g}$

表 1 硬碳的比表面积及孔径测试数据

样品名称	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	体积分数/%		
			孔径 < 2 nm	孔径 2~50 nm	孔径 > 50 nm
Bam-1200	11.28	0.015	11.45	84.03	4.52
Bam-1300	28.07	0.023	13.42	82.12	4.46
Bam-1400	10.01	0.018	12.96	81.71	5.33
Bam-1500	7.39	0.012	10.53	83.52	5.95

通过 XRD 对硬碳的物相进行了表征,结果如图 4(a)所示。由图 4(a)可知:23°和 43°附近各显示一个宽峰,分别对应于无定形碳的(002)和(100)晶面<sup>[14]</sup>。热解温度从 1200 °C 升至 1500 °C,(002)晶面位置向右发生轻微移动,表明硬碳石墨化程度提高<sup>[15-16]</sup>。碳层间距可根据式(1)布拉格方程<sup>[17]</sup>计算得出:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

其中: $\theta$ 表示入射角; $d$ 为碳层间距; $n$ 为衍射级数; $\lambda$ 为入射线波长。计算结果显示:Bam-1200、Bam-1300、Bam-1400 和 Bam-1500 的碳层间距分别为 0.395、0.383、0.381 nm 和 0.374 nm,碳层间距不断减小,可能是由于硬碳石墨化程度提高,(002)峰的不对称性表明无序相和类石墨相共存<sup>[18-19]</sup>。对(002)峰进行拟合,结果如图 4(b)所示,从图中可以观察到,Bam-1200、Bam-1300、Bam-1400 和 Bam-1500 无序相占比分别为 61.16%、58.31%、52.94% 和 43.70%,证明了温度提高硬碳石墨化程度提高。拉曼光谱分峰拟合结果如图 4(c)所示,在 1350  $\text{cm}^{-1}$  和 1580  $\text{cm}^{-1}$  可以观察到两个特征峰,分别对应于无定形碳的 D 带和 G 带<sup>[20-22]</sup>。通常,D 带与 G 带的面积比值( $A_D/A_G$ )可用于表征硬碳的无序程度,比值越大表明无序程度越高<sup>[23]</sup>。Bam-1200、Bam-1300、Bam-1400 和 Bam-1500 的  $A_D/A_G$  值分别为 2.73、2.61、1.99 和 1.85,进一步证明了热解温度升高石墨化程度增加,这与 XRD 结果吻合。无序碳微晶的晶粒长度可用式(2)Tuinstra-Koenig 方程<sup>[24-25]</sup>计算:

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10})\lambda^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (2)$$

其中: $L_a$ 表示石墨微晶尺寸,nm。随着热解温度的

(见表 1)。热解温度从 1200 °C 升至 1300 °C,比表面积上升,归因于石墨微晶卷曲堆积形成了更丰富的微孔结构;当温度进一步升高时,硬碳中的石墨微晶发生收缩和塌陷,部分微孔被封闭,从而比表面积和吸附孔体积下降<sup>[12-13]</sup>。采用  $\text{CO}_2$  等温吸附表征了硬碳的微孔结构,随着热解温度的提高, $\text{CO}_2$  吸附量先上升再下降,Bam-1300 展现出最高的吸附量(见图 3(c)),微孔最为丰富,与氮气等温吸附结果高度一致。

升高,石墨微晶长度不断延长,表明石墨化程度的增加(见表 2)。

图 4(d)为 4 组硬碳的 XPS 全谱图,从图中可以看出,在 284.8 eV 和 532.8 eV 处有 2 个不同的衍射峰,分别对应 C 1s 和 O 1s,样品组成元素是碳和氧,不存在其他杂原子,表明纯化彻底;热解温度从 1200 °C 升高至 1500 °C,C 元素含量从 89.64% 增加到 92.02%,O 元素含量从 10.36% 减少到 9.98%,C 元素含量占比单调递增反映出硬碳石墨化程度的提高(见表 3)。图 4(e)显示了 C 1s 的高分辨谱图,将其解卷积拟合合成 4 个典型特征峰,位于 285.0、286.2、288.6 eV 和 292.8 eV 的峰分别对应 C—C、C—O、C=O 和  $\pi$ - $\pi$  键。在 O 1s 的高分辨谱图中(图 4(f)),位于 531.2 eV 和 532.8 eV 的 2 个特征峰与 C—O 和 C=O 相匹配<sup>[26-27]</sup>。随热解温度的升高,硬碳 C—O 的含量从 5.87% 减少到 3.29%,C=O 的含量从 15.94% 增加到 18.93%,说明 C—O 键断裂形成更稳定的 C=O 双键结构。

表 2 硬碳的 XRD、Raman 分析参数

样品名称	层间距/nm	$A_D/A_G$ 值	$L_a$ /nm
Bam-1200	0.395	2.73	7.07
Bam-1300	0.383	2.61	7.36
Bam-1400	0.381	1.99	9.66
Bam-1500	0.374	1.85	10.39

表 3 硬碳的 XPS 分析数据

样品名称	元素及化学键含量/%			
	C	O	C—O	C=O
Bam-1200	89.64	10.36	5.87	15.94
Bam-1300	90.02	9.98	5.53	16.30
Bam-1400	91.34	8.66	3.65	18.42
Bam-1500	92.02	7.98	3.29	18.93

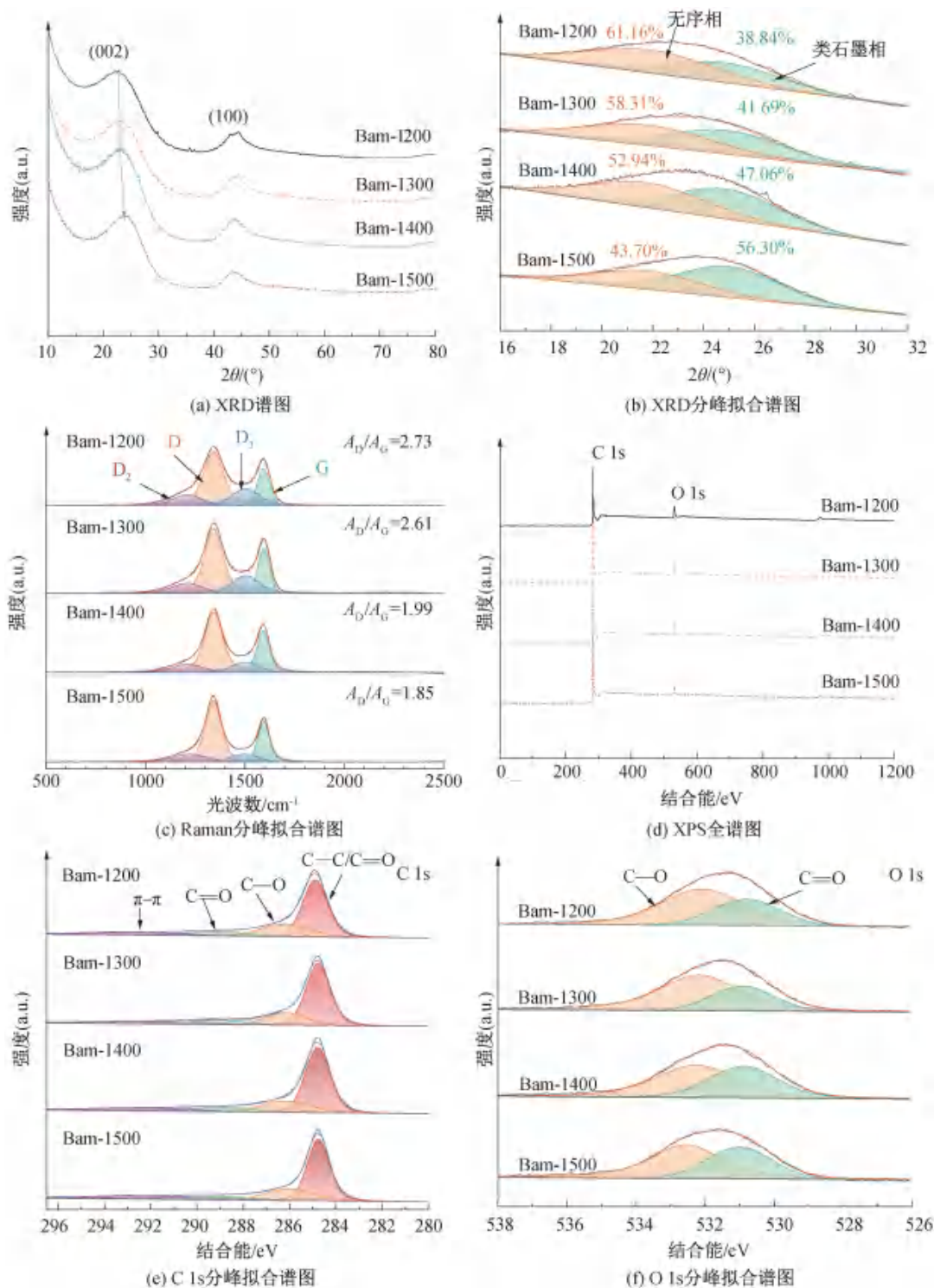


图4 不同热解温度下的硬碳的XRD、Raman以及XPS谱图

## 2.2 电化学分析

在0~2.5 V电压范围内,以0.1 mV/s的扫描速率采集了前3圈CV曲线,评估硬碳的储钠行为,结果如图5所示。图5(a)显示:在首圈循环过程中,Bam-1200在0.38 V位置出现了一个明显的不可逆还原峰,观察其他3组硬碳的首圈CV曲

线可以发现,Bam-1300(图5(b))、Bam-1400(图5(c))和Bam-1500(图5(d))的还原峰位置分别在0.47、0.32 V和0.76 V,归于硬碳表面形成了固体电解质界面(SEI)膜。其中,Bam-1400还原峰面积最小,表明形成的SEI膜最薄,界面阻抗最小。在0.1 V处出现的一对氧化还原峰,归因于

钠离子嵌入/脱出硬碳。第三圈的 CV 曲线几乎与第二圈完全重叠,表明钠离子在硬碳中嵌入/脱出

具有高度可逆性,硬碳具有良好的循环稳定性<sup>[28-30]</sup>。

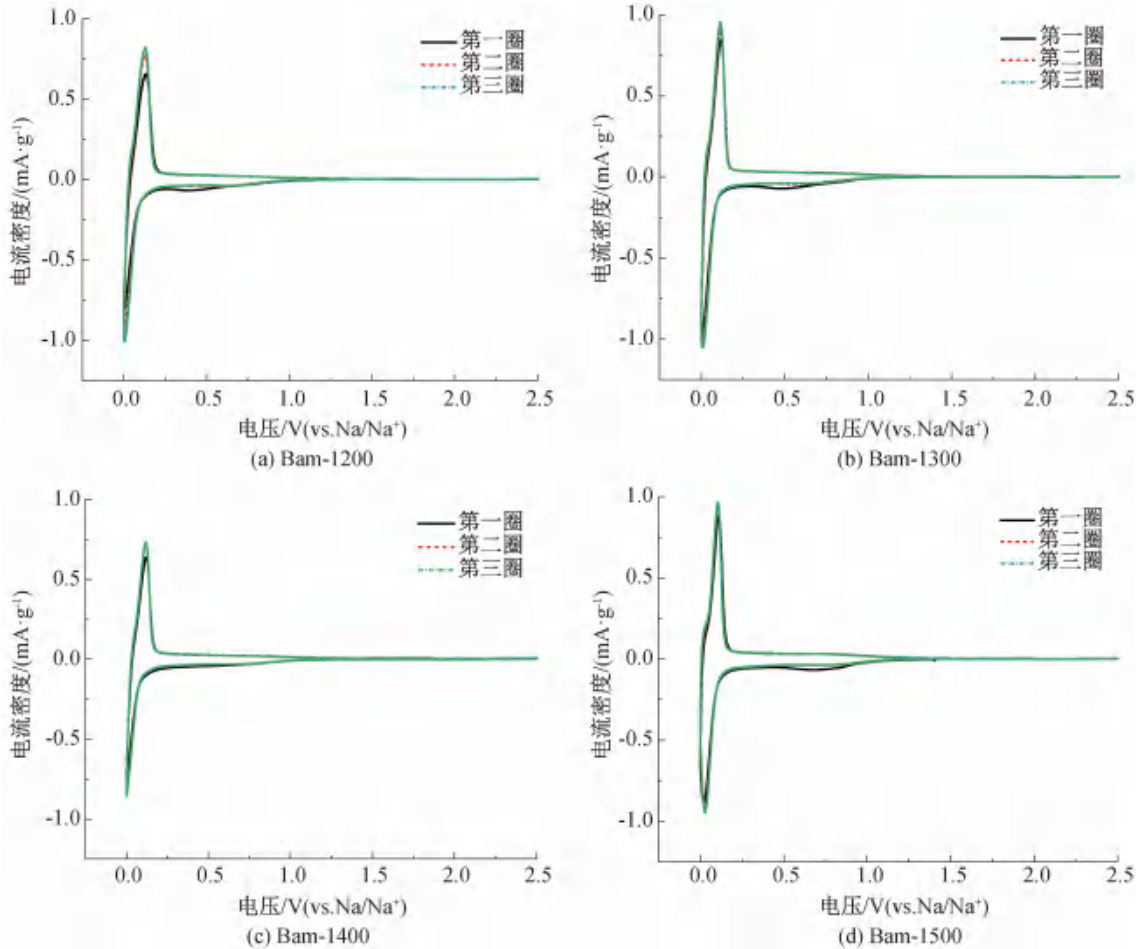


图 5 不同热解温度下的硬碳的 CV 谱图

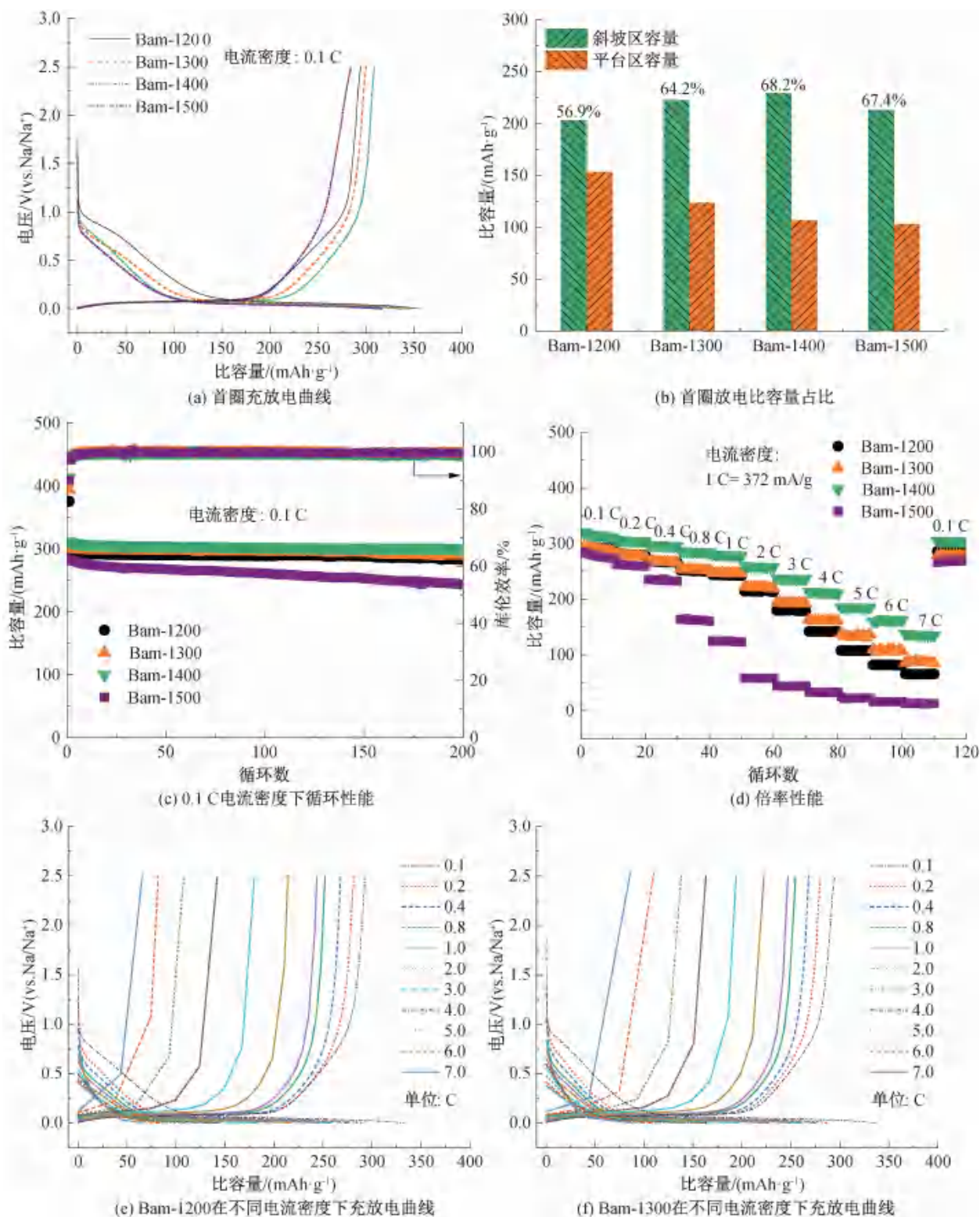
图 6(a)展示了竹基硬碳在 0.1 C 电流密度下的首次充放电曲线, Bam-1200、Bam-1300、Bam-1400 和 Bam-1500 首圈充/放电比容量分别为 294.6/356.4、300.1/346.2、308.8/336.0 mAh/g 和 284.6/316.6 mAh/g, 初始库仑效率分别为 82.7%、86.7%、91.9% 和 89.9%, 可逆比容量和初始库仑效率先增后降(见表 4)。Bam-1400 表现出最高的充电比容量和初始库仑效率, 可归结于形成的 SEI 膜较薄, 减少了钠离子的不可逆损耗<sup>[31-32]</sup>。0.1 V 以上平台容量对应了钠离子嵌入碳层和填充微孔的储钠行为, 0.1 V 以下斜坡区域的容量则来源于缺陷位点和官能团对钠离子的吸附<sup>[33]</sup>。

图 6(b)展示了硬碳的平台容量和斜坡容量占比, 其中 Bam-1400 平台容量占比最高, 约为 68.2%, 意味着它提供了更多的钠离子脱嵌活性位点。图 6(c)展示了在 0.1 C 电流密度下的循环性

能, 经过 200 次循环, Bam-1200、Bam-1300、Bam-1400 和 Bam-1500 的可逆比容量分别为 283.7、289.4、300.8 mAh/g 和 243.3 mAh/g, 容量保持率分别为 96.4%、96.6%、97.2% 和 86.8%。Bam-1400 的可逆比容量和容量保持率最高, 展现出最优异的循环稳定性。进一步的, 循环过程中的库仑效率的数据表明, Bam-1400 在经过 3 次循环后库仑效率稳定在 99% 以上, 其他 3 组硬碳库仑效率稳定达到 99% 以上分别需要经过 6、5 和 6 次循环。随着充放电循环的进行, SEI 膜逐渐增厚, 形成了稳定的钝化层, 阻止了电解液进一步分解, 故后续充放电过程中, 库仑效率趋于稳定<sup>[34-35]</sup>。不同电流密度下的倍率性能如图 6(d), 电流密度从 0.1 C 增大到 0.2、0.4、0.8、1、2、3、4、5、6 C 和 7 C, 可以看出 Bam-1400 可逆比容量保持在 308.8、306.7、297.6、286.1、279.9、259.4、237.5、213.7、186.0、160.3 mAh/g 和 134.7 mAh/g; 当电流密度恢复到 0.1 C

时,可逆比容量稳定在 304.9 mAh/g。为了更加直观的比较硬碳的倍率性能,如图 6(e)–(h)展示了不同电流密度下充放电曲线。结果显示,电流密度

从 0.1 C 到 7 C, Bam-1400 的可逆比容量均高于其他 3 组硬碳,说明了 Bam-1400 拥有最适宜的层间距、石墨化程度、比表面积和孔隙结构。



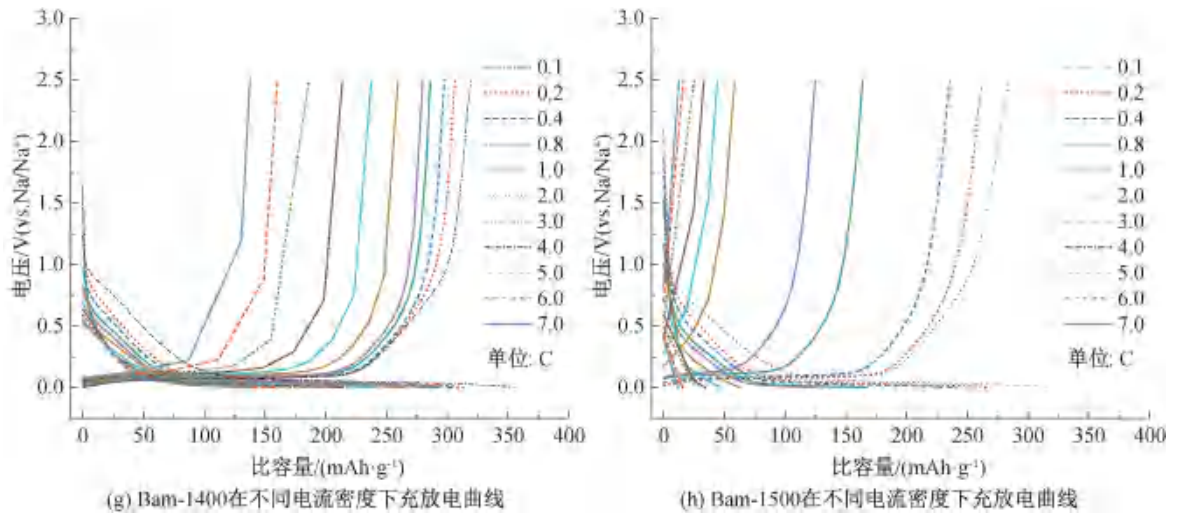


图 6 不同热解温度下的硬碳的电化学性能比较

表 4 硬碳的电化学性能参数

样品名称	放电比容量/ (mAh·g <sup>-1</sup> )	充电比容量/ (mAh·g <sup>-1</sup> )	初始库伦效率/ %	平台容量/ (mAh·g <sup>-1</sup> )	斜坡容量/ (mAh·g <sup>-1</sup> )
Bam-1200	356.4	294.6	82.7	153.4	203.0
Bam-1300	346.2	300.1	86.7	123.8	222.4
Bam-1400	336.0	308.8	91.9	106.8	229.2
Bam-1500	316.6	284.6	89.9	103.3	213.3

为了进一步地分析硬碳的储钠性能,对电化学性能最优的硬碳 Bam-1400 在不同扫描速率下进行了 CV 测试,以评估电荷储存行为,结果如图 7(a)所示。通过式(3)分析峰值电流与扫描速率之间的关系<sup>[36]</sup>:

$$i = av^b \quad (3)$$

其中: $a$  和  $b$  是可变参数。可通过式(4)拟合来反映钠储存机制:

$$\log(i) = b\log(v) + \log a \quad (4)$$

$b$  的值与钠存储机制密切相关,当  $b$  接近 0.5 时,表明钠离子存储机制主要由扩散过程控制;当  $b$  接近 1 时,则由电容控制占主导地位。

峰值电流与扫描速率拟合结果如图 7(b)所示,从图中可见,第一组峰拟合得到  $b$  值为 0.51,第二组峰拟合得到的  $b$  值为 0.52,表明钠存储主要由扩散过程控制<sup>[37-38]</sup>。根据式(5)进一步量化分析两种不同储钠机制的容量贡献<sup>[39]</sup>:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (5)$$

其中: $k_1 v$  表示由电容控制的储钠行为, $k_2 v^{1/2}$  表示由扩散控制的储钠行为。图 7(c)显示:在扫描速率为 0.8 mV/s 下,扩散行为占比为 98.2%。Bam-1400 在不同扫描速率下的扩散和电容行为贡献率如图 7(d)所示,从图中可以看出,扫描速率从 0.1、

0.2、0.4、0.6 mV/s 增大到 0.8 mV/s,扩散贡献率从 99.4%下降至 98.2%,电容效应增强,促进了钠离子的吸附。

使用 EIS 评估了硬碳的电极动力学性能如图 7(e)所示,从图中可以看出,EIS 曲线由两部分组成:高频区的半圆和低频区的斜线。半圆反映了电极材料与电解质界面的电荷转移电阻( $R_{ct}$ ),斜线表示 Warburg 阻抗<sup>[40-41]</sup>。等效电路图中的  $R_s$  表示溶液电阻,CPE 为恒相位元件。硬碳 Bam-1400 的  $R_{ct}$  为 1.1  $\Omega$ ,小于其他 3 组硬碳 Bam-1200(1.8  $\Omega$ )、Bam-1300(1.6  $\Omega$ )和 Bam-1500(1.3  $\Omega$ ),表明界面活性高,是由于适宜的碳层间距和无序微晶结构降低了电荷转移的阻力,加快了钠离子的迁移速率。

通过 GITT 测试研究了硬碳的储钠过程。GITT 测试采用 0.05 mA 的脉冲电流持续 30 min,静置 2 h。根据式(6)菲克第二定律<sup>[42]</sup>对钠离子的扩散系数进行计算:

$$D_{Na^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left( \frac{m_b V_m}{M_B S} \right)^2 \left( \frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau} \right)^2 \quad (6)$$

其中: $\tau$  表示脉冲持续时间, $m_b$  和  $M_B$  分别表示电极活性物质的质量和摩尔质量, $V_m$  为摩尔体积, $S$  为电极的活性表面积。 $\Delta E_s$  和  $\Delta E_\tau$  表示单个脉冲过程电压变化的绝对值和相邻两个平衡状态下电压变化的绝对值<sup>[43-44]</sup>。由图 7(f)可以看出:4 组硬碳

的扩散系数形状相似,表明它们具有相似的钠存储行为,放电过程中,在 $1.0\sim 0.1\text{V}$ 范围内,扩散系数先减小再增加,是由于硬碳表面存在大量缺陷位点,钠离子能够快速被吸附而无需克服高能势垒,扩散系数较高;在 $0.1\sim 0.05\text{V}$ 范围内,钠离子需要克服石墨层之间的高能势垒嵌入碳层,导致扩散系数急

剧下降;在 $0.05\sim 0.001\text{V}$ 范围内,钠离子填充微孔,导致扩散系数增加<sup>[45-47]</sup>。充电过程扩散系数变化恰好相反。Bam-1400在充放电过程中始终表现出最高的钠离子扩散系数,储钠动力学更好,从而倍率性能最优异。

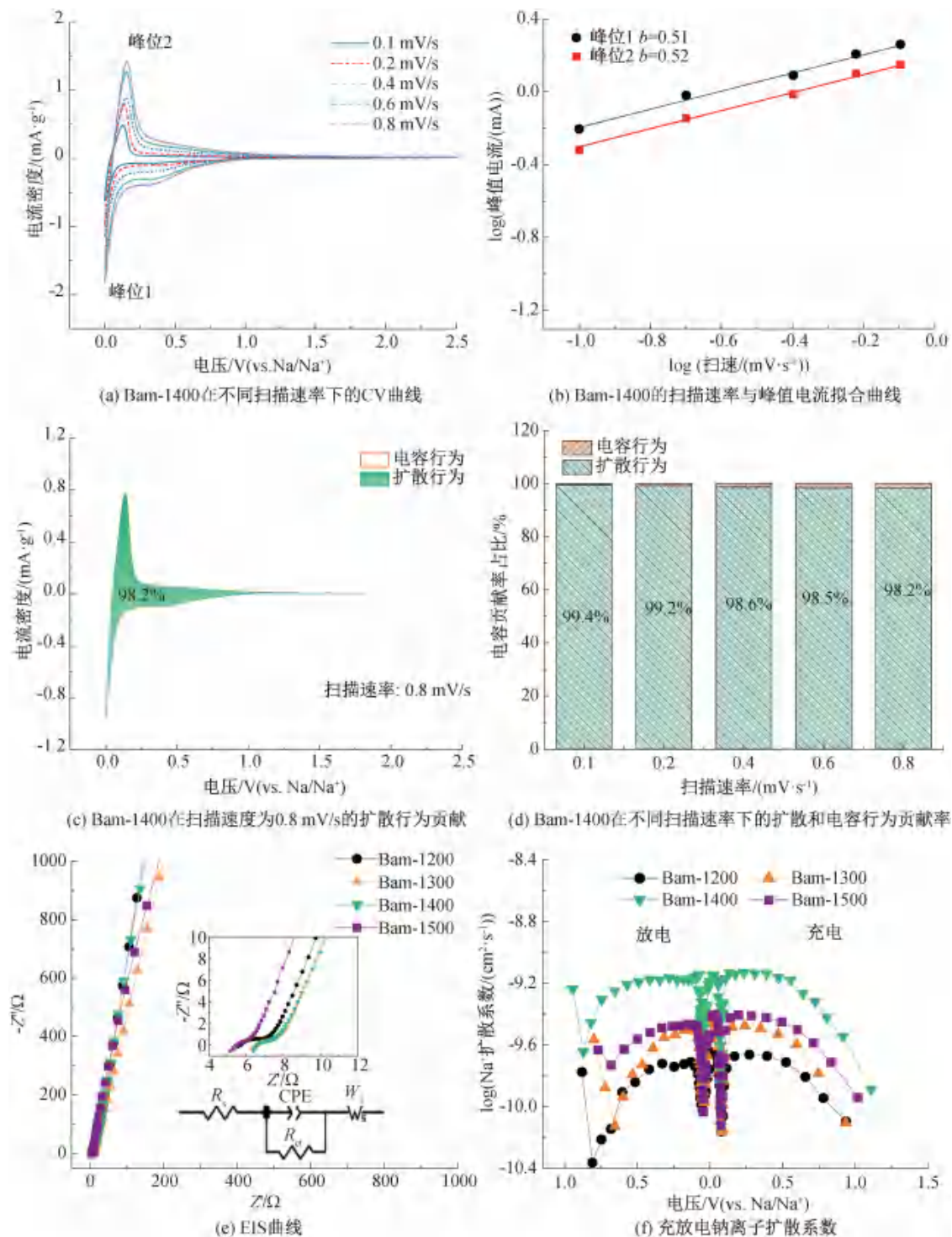


图7 不同热解温度下的硬碳的储钠动力学分析

将本工作与已报道的竹基硬碳的电化学性能进行比较,结果如表 5 所示。从表 5 可知:以 1400 °C 热解得到的硬碳 Bam-1400 初始库伦效率更加优异,展现出较高的比容量,表明竹基硬碳作为钠离子电池负极材料具有广阔的应用前景。

表 5 不同文献报道的竹基硬碳的电化学性能

热解温度/ °C	电流密度/ (mA·g <sup>-1</sup> )	比容量/ (mAh·g <sup>-1</sup> )	初始库伦 效率/%	文献
1400	37.2	308.8	91.9	本文
1500	17.5	315.2	79.3	[8]
800	30.0	329.1	85.5	[9]
1300	30.0	303.8	83.7	[48]
1200	20.0	344.3	60.6	[49]
1400	30.0	328.4	67.8	[50]

### 3 结 论

本文选择可再生且成本低廉的竹子作为前驱体,制备了具有优异循环稳定性和倍率性能的竹基硬碳负极材料。表征分析不同热解温度下竹基硬碳的微观结构,并对其储钠性能及动力学行为进行了一系列的电化学测试,得到如下结论:

a)制备的竹基硬碳负极材料最佳热解温度为 1400 °C,硬碳 Bam-1400 表现出 0.381 nm 的碳层间距、10.01 m<sup>2</sup>/g 的比表面积和多层分级孔隙结构。

b)竹基硬碳 Bam-1400 表现出优异的电化学性能,在 0.1 C 电流密度下实现了 308.8 mAh/g 的可逆比容量,初始库伦效率高达 91.9%,200 次循环后容量保持率为 97.3%,同时在 7 C 大电流密度下仍保持 134.7 mAh/g 的可逆比容量。

c)在适宜的层间距、石墨化程度、比表面积和孔隙结构的协同作用下,硬碳 Bam-1400 显示出良好的离子扩散速率及占主导的扩散储钠行为,使其表现出优异的电化学储钠性能。

综上所述,通过调控热解温度,优化了竹基硬碳的碳层间距、石墨化程度、比表面积和孔径,有效改善了硬碳的初始库伦效率、循环和倍率性能。本文研究结果为生产低成本、高性能的钠离子电池生物质硬碳负极材料提供了理论指导。

### 参考文献:

[1] Chen T Y, Wang J D, Tan B W, et al. High-energy, high-power sodium-ion batteries from a layered organic cathode[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(7): 6181-

6192.

- [2] Liu T F, Zhang Y P, Jiang Z G, et al. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(5): 1512-1533.
- [3] Bai Z C, Yao Q, Wang M Y, et al. Low-temperature sodium-ion batteries: Challenges and progress[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(17): 2303788.
- [4] Liao Y C, Luo F Q, Lyu T Y, et al. Multi-channel rod structure hard carbon for high initial Coulombic efficiency and low-potential sodium storage [J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 129: 109392.
- [5] Zhang H, Yin J, Ouyang D D, et al. Ultra-micropores of hard carbons for ultrafast Na-ion storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(12): 8679-8690.
- [6] Liu Y, Yin J, Wu R Y, et al. Molecular engineering of pore structure/interfacial functional groups toward hard carbon anode in sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 75: 104008.
- [7] Yu H B, Zhang Y, Li L Y, et al. SnO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in 3D hierarchical honeycomb-like carbonaceous network for high-performance lithium-ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 858: 157716.
- [8] Yu X, Guo H J, Wang Z X, et al. Tailoring the microstructure of bamboo-derived hard carbon to realize high sodium storage [J]. *Journal of Central South University*, 2024, 31(12): 4497-4509.
- [9] Wang J D, Kuai J, Xie J, et al. Optimizing nitrogen-doped bamboo-derived hard carbon as anodes of sodium-ion batteries [J]. *Diamond and Related Materials*, 2025, 153: 112061.
- [10] Wei H Y, Cheng H K, Yao N, et al. Invasive alien plant biomass-derived hard carbon anode for sodium-ion batteries[J]. *Chemosphere*, 2023, 343: 140220.
- [11] Xu T Y, Qiu X, Zhang X, et al. Regulation of surface oxygen functional groups and pore structure of bamboo-derived hard carbon for enhanced sodium storage performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139514.
- [12] Chen Y X, Li J, Lai Y Q, et al. Tailoring graphitic nanostructures in hard carbons as anode materials achieving efficient and ultrafast sodium storage[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(14): 10313-10326.
- [13] Pothaya S, Poochai C, Tammanoon N, et al. Bamboo-derived hard carbon/carbon nanotube composites as anode material for long-life sodium-ion batteries with high charge/discharge capacities[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(1): 124-137.
- [14] Gibertini E, Liberale F, Dossi C, et al. Algae-derived hard carbon anodes for Na-ion batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2021, 51(12): 1665-1673.
- [15] Sun Y M, Ma M, Yu B H, et al. Biomass carbon-reinforced zinc-based composite oxide as an anode for superior sodium storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 987: 174216.

- [16] Aniskevich Y, Yu J H, Kim J Y, et al. Tracking sodium cluster dynamics in hard carbon with a low specific surface area for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(18): 2304300.
- [17] Wang H H, Niu H Z, Shu K W, et al. Regulating the “core-shell” microstructure of hard carbon through sodium hydroxide activation for achieving high-capacity SIBs anode[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 209: 161-170.
- [18] Gao Y P, Xing Y T, Jiao Y L, 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.
- [19] Qin L N, Xu S D, Lu Z H, et al. Cellulose as a novel precursor to construct high-performance hard carbon anode toward enhanced sodium-ion batteries [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 136: 110065.
- [20] Ma Y C, Lian X T, Xu N, et al. Rational design of few-layer  $\text{FeP}_3$  nanosheets@N-doped carbon composites as anodes for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130882.
- [21] Tang Z, Jiang D, Fu Z H, et al. Regulating pseudo-graphitic domain and closed pores to facilitate plateau sodium storage capacity and kinetics for hard carbon [J]. *Small Methods*, 2024, 8(12): e2400509.
- [22] Song Z Q, Di M X, Chen S H, et al. Three-dimensional N/O Co-doped hard carbon anode enabled superior stabilities for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144237.
- [23] Zhao B Y, Li X T, 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.
- [24] Zhang G Y, Chen C, Xu C C, et al. Unraveling the microcrystalline carbon evolution mechanism of biomass-derived hard carbon for sodium-ion batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(9): 8326-8336.
- [25] Li R, Yang B R, Hu A J, et al. Heteroatom screening and microcrystal regulation of coal-derived hard carbon promises high-performance sodium-ion batteries [J]. *Carbon*, 2023, 215: 118489.
- [26] Gao Y Y, Hou Z D, Jiang M W, et al. Recycling spent masks to fabricate flexible hard carbon anode toward advanced sodium energy storage [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 941: 117525.
- [27] Zhao Y H, Hu Z, Zhou W, et al. Advanced structural engineering design for tailored microporous structure via adjustable graphite sheet angle to enhance sodium-ion storage in anthracite-based carbon anode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(44): 2405174.
- [28] Zhang X E, Cao Y J, Li G D, et al. Exploring carbonization temperature to create closed pores for hard carbon as high-performance sodium-ion battery anodes[J]. *Small*, 2024, 20(31): e2311197.
- [29] Pradeep A, Kumar B S, Verma V, et al. Features of carbon-based reinforcements influencing the electrochemical behaviour of bi-phase Na-titanate based anode materials for Na-ion batteries[J]. *Carbon*, 2023, 201: 1-11.
- [30] Wu S, Peng H D, Huang L, et al. P-doped hard carbon microspheres for sodium-ion battery anodes with superior rate and cyclic performance [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(20): 5908-5916.
- [31] Zhou J J, Li B C, Xie L L, et al. Progress in optimizing the application strategy of SEI membranes for HC sodium ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 104: 114443.
- [32] Yang L, Lei Y Y, Liang X M, et al.  $\text{SnO}_2$  nanoparticles composited with biomass N-doped carbon microspheres as low cost, environmentally friendly and high-performance anode material for sodium-ion and lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 547: 232032.
- [33] Feng G L, Yang X, Liu X H, et al. Microbially glycolysis-regulated hard carbons for sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2025, 136: 110728.
- [34] Li X L, Yan P F, Engelhard M H, et al. The importance of solid electrolyte interphase formation for long cycle stability full-cell Na-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 664-672.
- [35] Zeng F H, Xing L D, Zhang W G, et al. Innovative discontinuous-SEI constructed in ether-based electrolyte to maximize the capacity of hard carbon anode [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 79: 459-467.
- [36] Guo L W, Qiu C, Yuan R L, et al. Boosting molecular cross-linking in a phenolic resin for spherical hard carbon with enriched closed pores toward enhanced sodium storage ability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(21): 27419-27428.
- [37] Guo K, Wang X, Fan J C, et al. Diaper-derived selenium-carbon composites as high-capacity anodes for sodium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132705.
- [38] Qiu T Y, Hong W W, Li L, et al. Hollow carbon microbox from acetylacetone as anode material for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 51: 293-302.
- [39] Jin Q Z, Li W, Wang K L, et al. Tailoring 2D heteroatom-doped carbon nanosheets with dominated pseudocapacitive behaviors enabling fast and high-performance sodium storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(14): 1909907.
- [40] He Q C, Jiang J H, Zhu J L, et al. A facile and cost effective synthesis of nitrogen and fluorine Co-doped porous carbon for high performance Sodium ion battery anode material [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 448: 227568.
- [41] Idamayanti D, Rochliadi A, Iqbal M, et al. Free-standing hard carbon anode based on cellulose nanocrystal-reinforced chitosan substrate for eco-friendly sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 89: 111491.

- [42] Ji S, Song R F, Yuan H Y, et al. Improving the initial coulombic efficiency of SiO anode materials for lithium ion batteries by carbon coating and prelithiation[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 959: 118141.
- [43] Wang S Q, Yang S W, Li M Q, et al. A hierarchical porous structure and nitrogen-doping jointly enhance the lithium-ion storage capacity of biomass-derived carbon materials [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 68: 1229-1239.
- [44] Prykhodska S, Schutjajew K, Troschke E, et al. The impact of templating and macropores in hard carbons on their properties as negative electrode materials in sodium-ion batteries[J]. *Energy Advances*, 2024, 3(6): 1342-1353.
- [45] Huang Z Y, Qiu X Q, Wang C W, et al. Revealing the effect of hard carbon structure on the sodium storage behavior by using a model hard carbon precursor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108406.
- [46] Chen X Y, Liu C Y, Fang Y J, et al. Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(6): 1133-1150.
- [47] Cheng D J, Zhou X Q, Hu H Y, et al. Electrochemical storage mechanism of sodium in carbon materials: A study from soft carbon to hard carbon[J]. *Carbon*, 2021, 182: 758-769.
- [48] Li G C, Hua Z F, Yang J, et al. Bamboo-A potential lignocellulosic biomass for preparation of hard carbon anode used in sodium ion battery[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2025, 194: 107673.
- [49] Kuai J, Xie J, Wang J D, et al. Comparison and optimization of biomass-derived hard carbon as anode materials for sodium-ion batteries [J]. *Chemical Physics Letters*, 2024, 842: 141214.
- [50] Gao T T, Zhou Y H, Jiang Y Z, et al. Bamboo waste derived hard carbon as high performance anode for sodium-ion batteries [J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 150: 111737.

## 团队介绍

袁永锋团队主要研究方向是金属材料及热处理、新能源材料和纳米材料的开发与应用研究。袁永锋,副教授,是教育部学位中心论文评审专家、国家级教学成果奖评审专家、国家公派新加坡南洋理工大学访问学者、浙江省和广东省科技项目评审专家,2021年到2024年连续4次入选美国斯坦福大学联合爱思唯尔数据库发布的“全球前2%顶尖科学家终身科学影响力排行榜”;2007年6月获得浙江大学材料学博士学位,2009年5月—2013年5月期间完成香港理工大学机械系博士后研究。团队承担国家自然科学基金项目1项、浙江省自然科学基金项目2项、国家重点实验室开放课题2项、香港理工大学博士后基金1项、企业合作完成20余项产学研课题;发表SCI论文180余篇,总引用次数超过3500次,获得授权国家发明专利10余项。

(责任编辑:张会巍)