

硼氮共掺杂生物质碳球负极材料的制备及其储钠性能

马晓佳, 耿欣宇, 张卫珂

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 硬碳具有成本低廉、来源广泛、使用寿命长等优点, 是一种极具发展前景的钠离子电池负极材料。然而, 其较低的首次库仑效率(ICE)和较差的倍率性能, 限制了实际应用。目前, 杂原子掺杂是调控无定形碳微观结构, 提高碳基材料储钠性能的有效方法。与单原子掺杂相比, 多原子掺杂产生的协同效应有利于增强材料的电化学反应活性。本研究以从马铃薯淀粉加工废液中提取的废渣为前驱体, 通过水热反应合成了碳球, 在此基础上采用尿素、四硼酸钠作为掺杂源, 利用球磨和热解的方法制备了硼氮共掺杂生物质碳球。随后, 探究了多原子掺杂对碳材料微观形貌及储钠性能的影响。结果表明: 硼、氮共掺杂提高了材料的无序度, 扩大了层间距, 同时形成了合适的、有利于生成稳定固体电解质界面膜的 C=O 键。在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 其可逆比容量为 $284.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, ICE 为 77.0%。在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 500 圈后, 比容量衰减至 $122.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 56.1%。

关键词: 钠离子电池; 负极材料; 马铃薯废渣; 纳米碳球; 硼氮共掺杂

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)04-0469-10

Boron and Nitrogen Co-doped Biomass Carbon Sphere Anode Material: Preparation and Sodium Storage Properties for Sodium-ion Batteries

MA Xiaojia, GENG Xinyu, ZHANG Weike

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Hard carbon is a promising anode material for sodium-ion batteries due to its low cost, wide source and long lifespan. However, its lower initial Coulombic efficiency (ICE) and poor capacity limit its practical applications. At present, heteroatom doping is an effective strategy to modulate the amorphous carbon microcrystalline structure and improve the sodium storage performance of carbon materials. The synergistic effect generated by combined heteroatom doping is more conducive to enhancing the electrochemical reactivity of carbon materials than single heteroatom doping. In this study, carbon spheres were synthesized by hydrothermal reaction, with waste residue extracted from potato starch processing waste liquid as precursor, based on which boron and nitrogen co-doped biomass carbon spheres were prepared by ball milling and pyrolysis using urea and sodium tetraborate as doping sources. Subsequently, the effects of B and N co-doping on the microstructure and sodium storage properties of carbon materials were investigated. The results indicated that B and N co-doping increased

收稿日期: 2025-05-03; 收到修改稿日期: 2025-07-23; 网络出版日期: 2025-09-11

基金项目: 山西省基础研究项目(202103021224071)

Basic Research Project of Shanxi Province (202103021224071)

作者简介: 马晓佳(2000—), 女, 硕士研究生. E-mail: maxiaojia0209@link.tyut.edu.cn

MA Xiaojia (2000—), female, Master candidate. E-mail: maxiaojia0209@link.tyut.edu.cn

通信作者: 张卫珂, 副教授. E-mail: zhangweike@tyut.edu.cn

ZHANG Weike, associate professor. E-mail: zhangweike@tyut.edu.cn

disorder and enlarged layer spacing of carbon materials, while forming suitable C=O bonds that were conducive to stabilizing solid electrolyte interphase film generation. The as-prepared electrode exhibited a reversible capacity of $284.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ with an ICE of 77.0%. After 500 cycles at $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, its capacity decayed to $122.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, with 56.1% capacity retention. Therefore, boron and nitrogen co-doped biomass carbon sphere anode material is a promising one for sodium-ion batteries with superior sodium storage properties.

Key words: sodium-ion battery; anode material; potato residue; carbon nanosphere; boron and nitrogen co-doping

锂离子电池(LIBs)凭借较高的能量密度和较长的寿命^[1-2],在二次电池市场中占主导地位。然而,锂资源不可再生且全球分布不均匀,限制了LIBs在储能系统中的实际应用^[3-5]。因此,与LIBs具有相似电化学工作原理的钠离子电池(SIBs)^[6]进入了人们的视野。钠金属资源丰富、环境友好且成本低廉,同时,SIBs的工作电势为2.71 V,能够保证能量密度^[7-9],是LIBs的理想替代品之一。

硬碳(HC)因成本低、稳定性高、使用寿命长和可规模化生产,是一种具有商用前景的负极材料^[10]。近年来,各种HC(如树脂基HC^[11]、沥青基HC^[12]和生物质基HC^[13])的制备方法和储钠机制得到了研究人员的广泛关注。其中,生物质基HC具有成本低廉、来源广泛和结构可调性高等优势,但是其面临储钠位点不充足和ICE低等问题^[14]。

目前,杂原子掺杂^[15-17]策略被认为是一种改善SIBs电化学性能的有效方法。该策略主要是通过调控碳基材料的 π - π 共轭结构、电荷分布以及层间距来提高掺杂碳材料的电化学性能^[18]。然而,杂原子过度掺杂会破坏碳材料的导电性,这主要归因于形成的 sp^3 缺陷破坏了共轭 π 电子体系,从而阻碍了电子的传递^[19]。因此,选择合适的杂原子以及控制其含量至关重要。在众多杂原子中,硼、氮原子与碳原子的半径相似,更容易进入碳骨架。其中,氮掺杂会增加碳基材料的拓扑缺陷以及结构混乱度,诱导富电子体系的形成,从而改善HC对离子的吸附能,有效促进离子/电子转移^[20]。而硼掺杂则使碳材料形成缺电体系,引起费米能级向导带转移,进而提高HC的导电率^[21]。值得注意的是,凭借硼原子和氮原子的共同作用进行双原子掺杂,可以大幅度提高碳材料的电化学反应活性^[22]。

马铃薯淀粉在生产过程中会产生大量工业废水,一般分为三类:马铃薯清洗水、马铃薯淀粉加工废液(蛋白质废水)和淀粉清洗水。其中,马铃薯清洗水和淀粉清洗水可以循环使用,而马铃薯淀粉加工废液则需要处理排放。若将马铃薯淀粉加工废液直接排放到河流中,不仅会造成资源浪费,还会严重污

染空气、水和土壤。因此,资源化利用马铃薯淀粉加工废液对环境保护和经济发展有着重要意义。此外,马铃薯淀粉加工废液的主要成分是淀粉、纤维素、蛋白质、氨基酸、有机酸、脂肪、糖类、维生素等有机物。其中,淀粉和纤维素是优质的生物质碳前驱体。

本研究以从马铃薯淀粉加工废液中提取的马铃薯废渣为碳源,通过水热反应合成了纳米碳球,在此基础上,以尿素和四硼酸钠为掺杂源,采用球磨和碳化的方法,合成了硼氮共掺杂马铃薯基碳球。利用X射线衍射(XRD)、拉曼(Raman)光谱、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等表征手段分析硼氮共掺杂对碳球微观结构和形貌的影响,并通过电化学测试探究了其储钠性能的差异。

1 实验方法

(1)将马铃薯淀粉加工废液通过孔径为 $60 \mu\text{m}$ 的离心筛,得到的马铃薯废渣用去离子水和乙醇洗涤三次,并转移到真空烘箱中干燥。在1 g马铃薯废渣中添加60 mL去离子水,超声、搅拌混合均匀,然后转移到100 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,并在 200°C 保温4 h。接着,离心收集沉淀物,并用去离子水和无水乙醇洗涤数次,烘干后充分研磨。最后,将固体产物通过气流磨分级机分级,获得粒径范围60~210 nm、纯度99.5%以上的暗红色粉末,标记为PNHCS。

(2)将质量比为85:15的PNHCS和尿素球磨混合8 h后,转移到充满氮气的管式炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C ,保温1 h,然后随炉冷却至室温,样品记为N@NHCS-600。

(3)将N@NHCS-600和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 以9:1的质量比球磨混合4 h后,转移到充满氮气的管式炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 900°C ,并保温4 h。随炉冷却至室温后,样品用去离子水和无水乙醇

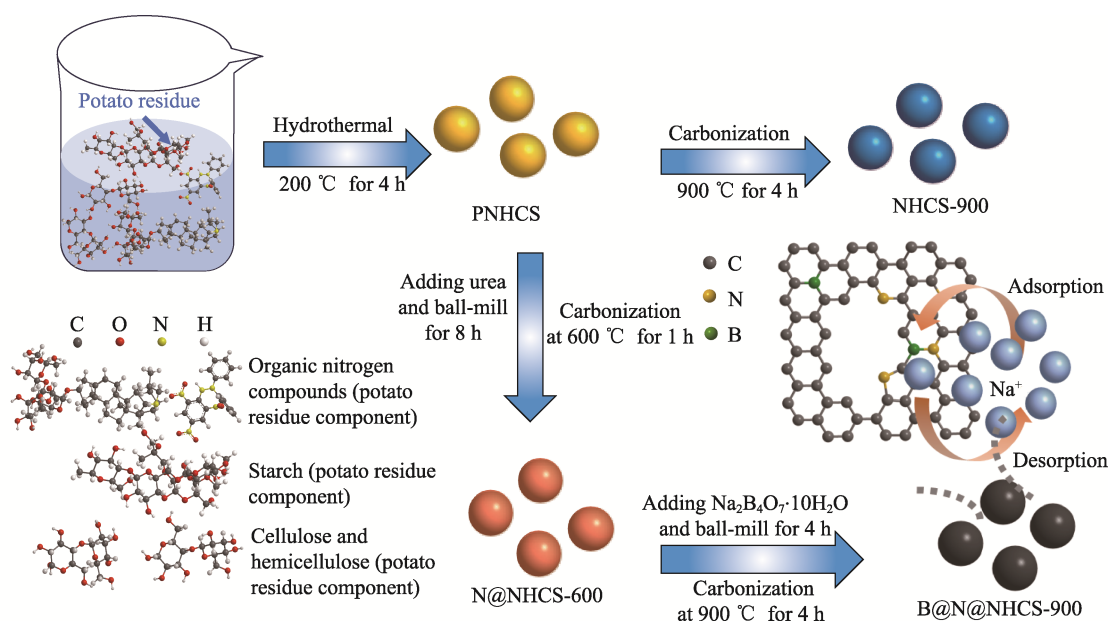


图1 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的制备流程图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis process for N@NHCS-600, B@N@NHCS-900 and NHCS-900

反复清洗, 记为 B@N@NHCS-900。此外, 将 PNHCS 以相同条件进行碳化, 记为 NHCS-900。制备流程如图 1 所示。

试剂、电池制备以及测试方法见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

为了探究硼、氮共掺杂对碳球形貌的影响, 对 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900、NHCS-900 进行 SEM 测试。如图 2 所示, 每个样品的形貌均为球形, 表面较为光滑, 且粒径范围在 70~200 nm 之间。

此外, 这三个样品的形貌几乎保持一致, 说明掺杂过程并未对碳球形貌产生明显影响。

图 3(a, b)是 NHCS-900 和 B@N@NHCS-900 的高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 照片。NHCS-900 和 B@N@NHCS-900 均是典型的 HC 石墨微晶结构, 即长程无序、短程有序。采用快速傅里叶变换 (FFT) 谱图分析了 NHCS-900 和 B@N@NHCS-900 的平均晶格间距, 分别为 0.378 和 0.385 nm。此外, 根据 B@N@NHCS-900 的扫描透射电子显微镜 (STEM) 照片以及对应的元素分布图 (图 3(c)) 可以发现, 通过球磨掺杂的氮和硼原子均匀地分布在碳材料表面, 无明显聚集现象。

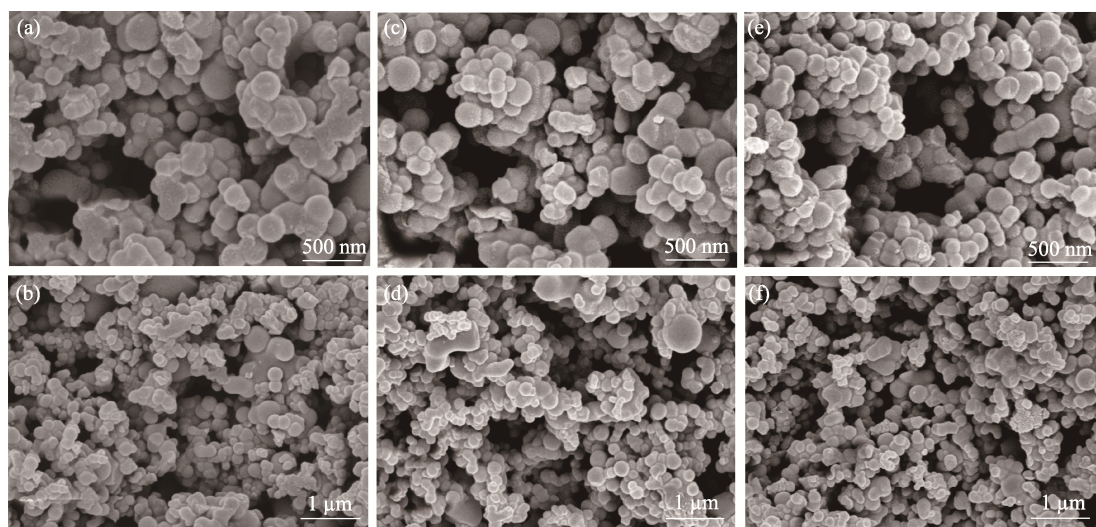


图2 (a, b) N@NHCS-600、(c, d) B@N@NHCS-900 和 (e, f) NHCS-900 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of (a, b) N@NHCS-600, (c, d) B@N@NHCS-900 and (e, f) NHCS-900

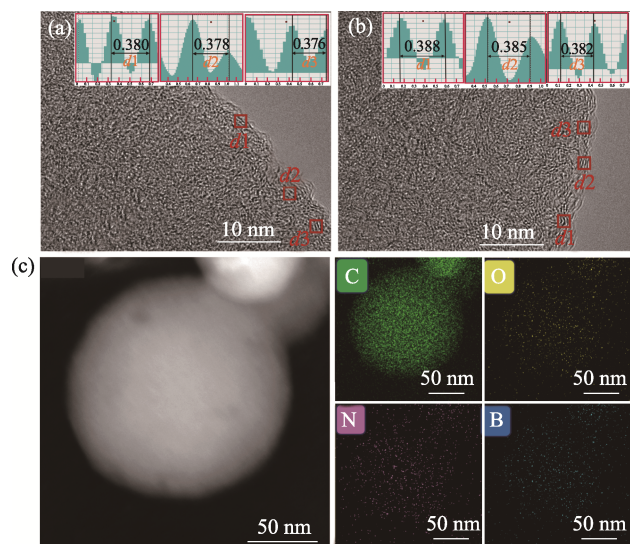


图3 (a) NHCS-900 和(b) B@N@NHCS-900 的 HRTEM 照片(插图为方框区域层间距的 FFT 谱图); (c) B@N@NHCS-900 的 STEM 照片及 C、O、N、B 元素分布图

Fig. 3 (a, b) HRTEM images of (a) NHCS-900 and (b) B@N@NHCS-900 with inserts showing the corresponding FFT patterns for measuring the interlayer distance in square areas; (c) STEM image and C, O, N and B element mappings of B@N@NHCS-900

为了研究硼、氮共掺杂对碳材料晶体结构和缺

陷的影响, 对样品 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 进行了 XRD 和 Raman 测试。如图 4(a)所示, B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 在 $2\theta=23^\circ$ 、 44° 左右出现了两个较宽的衍射峰, 对应典型 HC 非晶结构的(002)和(100)晶面^[23]。然而, N@NHCS-600 并未出现这两个宽峰, 这主要是由于在较低的碳化温度下, N@NHCS-600 形成了相对无序的无定形碳结构。根据布拉格方程^[24]可以计算层间距 $d_{(002)}$ 。其中, B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的 $d_{(002)}$ 分别为 0.385 和 0.378 nm, 与 HRTEM 结果一致。拉曼谱图可用于表征样品的石墨化程度。如图 4(b)所示, D 特征峰位于 1340 cm^{-1} , 代表材料的无序程度和结构缺陷^[25]; G 特征峰位于 1540 cm^{-1} , 代表材料的对称性和有序度^[26]; D 峰和 G 峰的面积比 I_D/I_G 代表碳材料的缺陷程度。N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的 I_D/I_G 分别为 2.21、2.07 和 1.91。其中, N@NHCS-600 的 I_D/I_G 最大, 这主要归因于在较低的碳化温度下, 生物质碳前驱体热解不充分, 大量缺陷得以保留, 并形成了少量 sp^2 杂化碳。同时, 氮掺杂也会增加材料的缺陷程度。此外, 随着碳化温度升高, 碳原子会发生有序重排, 形成更多的 sp^2 杂化碳, 导致 I_D/I_G 降低。另外,

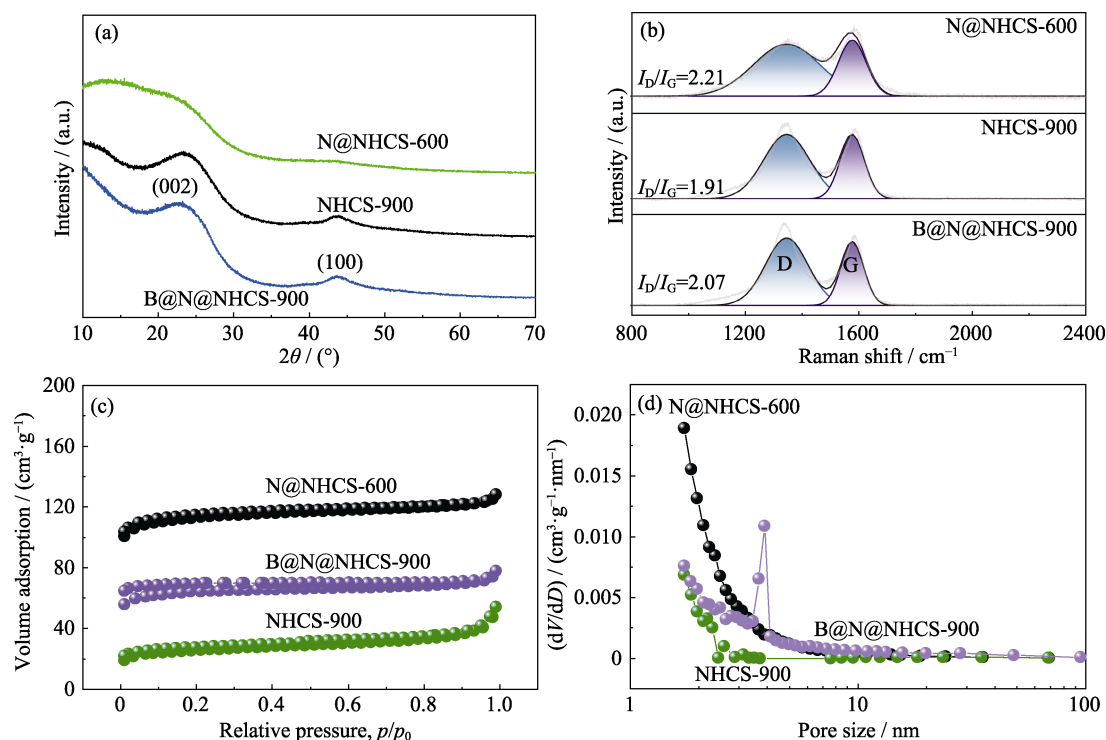


图4 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的(a) XRD 图谱、(b)拉曼谱图、(c)氮气吸脱附等温曲线和(d)孔径分布图

Fig. 4 (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, (c) N_2 adsorption-desorption isotherms and (d) pore size distributions of N@NHCS-600, B@N@NHCS-900 and NHCS-900

B@N@NHCS-900 的 I_D/I_G 大于 NHCS-900, 表明硼氮共掺杂提高了材料的缺陷程度。

氮气吸脱附测试用于评估材料的比表面积 (S_{BET}) 和孔径分布。如图 4(c) 和表 S1 所示, 与 NHCS-900 ($94.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 相比, B@N@NHCS-900 ($249.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的比表面积明显提高, 从而增大了电极材料与电解液的接触面积, 降低了电荷转移电阻。图 4(d) 是 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的孔径分布曲线。相较于 NHCS-900, B@N@NHCS-900 在 3.45~4.11 nm 范围的介孔数量明显增多, 因此可提供更多的储钠活性位点。虽然 N@NHCS-600 的比表面积和孔体积最大, 但是它的电化学性能相对较差。这主要归因于在较低的碳化温度下, 孔隙通道狭窄且相互隔离, 从而阻碍了离子/电子的传输。

XPS 常用于分析材料表面的元素组成以及价态信息。如图 5(a) 所示, 在 B@N@NHCS-900 的总谱图上出现了硼和氮元素, 证明硼和氮成功掺杂到碳材料表面。表 S1 总结了 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 中各元素的百分比含量。其中, N@NHCS-600 的氧含量百分比 (6.79%) 明显高于 B@N@NHCS-900 (5.89%) 和 NHCS-900 (3.56%)。这主要归因于在低温碳化过程中, 部分未分解的含氧官能团主要以 C=O 和 -OH 等形式存在于材料表面。然而, 随着温度升高, 这些碳氧官能团会热解为

CO 和 CO₂ 等气体, 导致氧含量降低。图 5(b) 为高分辨 C1s 谱图, 结果表明 B@N@NHCS-900 可以拟合为 C-B (283.8 eV)、C-C/C=C (284.8 eV)、C-O/C-N (285.6 eV)、C=O (286.5 eV)、COOR (290.6 eV) 子峰^[27]。图 5(c) 为高分辨 O1s 谱图, 这些样品均可以拟合成 C=O (531.7 eV)、C-OH/C-O-C (532.6 eV)、COOH (533.7 eV) 子峰^[28]。合适含量的 C=O 键可以在电极材料表面诱导形成稳定的固体电解质界面 (SEI) 膜, 从而提高 ICE^[29]。同时, N@NHCS-600 和 B@N@NHCS-900 的 C=O 拟合子峰的百分比含量明显高于 NHCS-900 (图 5(c))。图 5(d) 为高分辨 N1s 谱图, N@NHCS-600 可以拟合成四个子峰, 分别对应吡啶氮 (398.3 eV)、吡咯氮 (399.9 eV)、石墨化氮 (401.5 eV) 和氮化物 (403.7 eV)^[30], 记为 N-6、N-5、N-Q 和 N-X。随着尿素的引入, N@NHCS-600 和 B@N@NHCS-900 中的 N-6 含量明显高于 NHCS-900。其中, N-6 和 N-5 可以提供丰富的电化学活性位点, 改变碳材料与钠离子的结合能, 从而提高碳材料的导电性和储钠性能。与 N@NHCS-600 相比, B@N@NHCS-900 在 399.3 eV 出现了一个新的化学键, 即 C-N-B 键^[31]。据报道^[21, 27], 相较于 N-6, C-N-B 键可以降低钠离子的吸附能垒, 同时增加费米能级附近的电子态密度, 从而提高电极材料的储钠性能和导电性。如图 5(e) 所示, B@N@NHCS-900 的 B1s XPS 谱图可以拟合成四个子峰, 对应 BC3

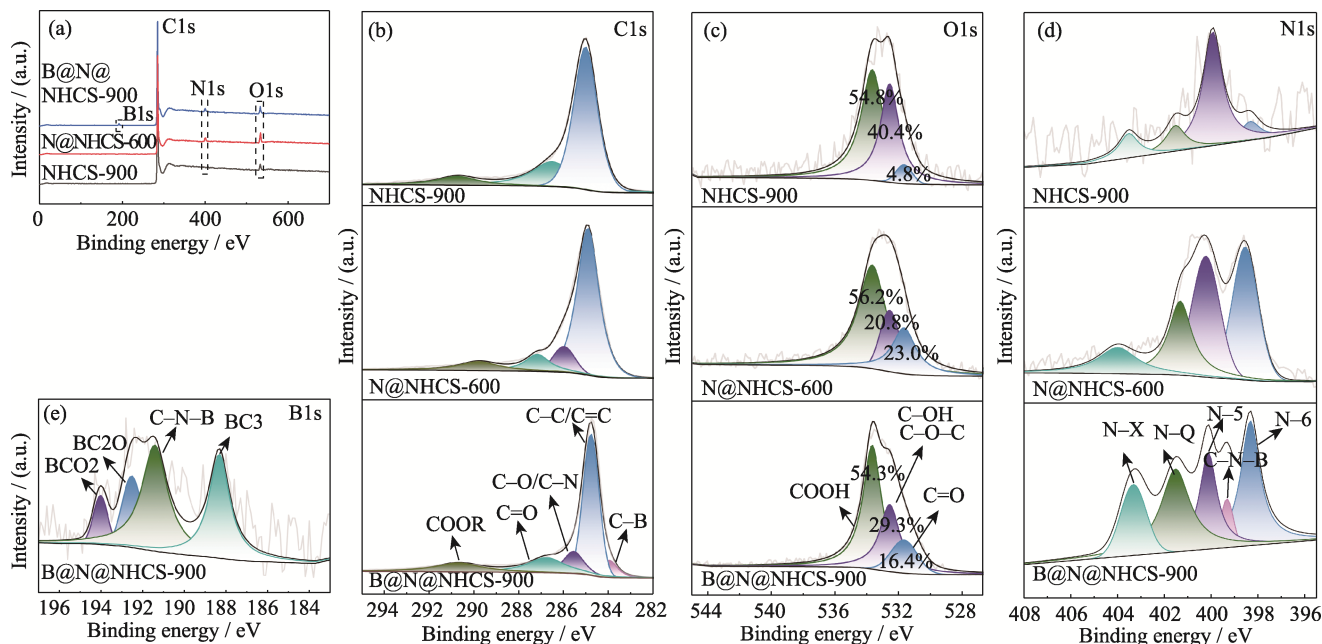


图 5 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的(a) XPS 总谱图, 高分辨(b) C1s、

(c) O1s 和(d) N1s XPS 谱图; (e) B@N@NHCS-900 的高分辨 B1s XPS 谱图

Fig. 5 (a) XPS survey spectra, high resolution (b) C1s, (c) O1s and (d) N1s XPS spectra of N@NHCS-600, B@N@NHCS-900 and NHCS-900; (e) High resolution B1s XPS spectrum of B@N@NHCS-900

(188.7 eV)、C–N–B (191.4 eV)、BC₂O (192.5 eV)和BCO₂ (194.0 eV)^[32], 进一步证明硼和氮成功掺杂到碳材料中。值得注意的是, BC₃ 不仅改变了碳骨架结构和扩大了层间距, 还促进了钠离子插碳材料伪石墨层的形成^[33]。

2.2 电化学性能分析

图 6 是不同电极材料前三圈的循环伏安(CV)曲线, 扫速为 0.2 mV·s⁻¹, 电压窗口为 0.01~3 V。N@NHCS-600 的 CV 曲线形状与其余两个样品明显不一致, 其在 0.7 V 出现了相对较大的不可逆还原峰。而 B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的 CV 曲线形状相似, 均在 0.02/0.11 V 左右出现了一对尖锐的氧化还原峰, 对应钠离子在伪石墨层中的嵌入和脱出行为^[34]。此外, B@N@NHCS-900 的首圈 CV 曲线在 0.5 V 出现不可逆还原峰, 这主要归因于 SEI 膜的形成会消耗大量的钠离子。与此同时, 还可以通过不可逆还原峰的峰面积, 来定性分析钠离子的不可逆存储过程。如图 6(a)所示, N@NHCS-600 的不可逆还原峰的峰面积最大, 其对应的 ICE 最低。而 B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的不可逆还原峰的强度和面积较小, 对应的不可逆容量较低以及 ICE 较高。此外, B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 随后的两圈 CV 曲线几乎重合, 表明电极材料具有良好的循环性能。

为了评价电极材料的倍率性能(快速充放电能力), 对样品在 0.05~2 A·g⁻¹ 电流密度下进行了测试, 如图 7(a)所示。B@N@NHCS-900 展现出优异的倍率性能, 其在 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 A·g⁻¹ 电流密度下的可逆容量分别为 282.3、274.8、267.1、247.1、223.3、179.4 mAh·g⁻¹, 当电流密度恢复到 0.05 mA·g⁻¹ 时, 可逆容量仍可达到 282.1 mAh·g⁻¹。图 7(b)为电极材料在 0.05 A·g⁻¹ 下的首圈充放电曲线。N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900

的首圈充电/放电比容量分别为 166.1/352.8、284.3/369.2 和 178.2/311.1 mAh·g⁻¹, 对应的 ICE 分别为 47.1%、77.0%和 57.2%。另外, 充放电曲线分为两个区域: 平台区域(0.01~0.1 V)和斜线区域(0.1~3 V)。在平台区域, Na⁺主要插入伪石墨层和填充进入闭孔; 在斜线区域, Na⁺主要吸附在碳材料的表面缺陷和活性位点^[34]。平台容量是评价负极材料的重要指标之一, 在实际应用中有着重要意义。图 7(c)结果表明, B@N@NHCS-900 的斜线区/平台区容量明显高于 N@NHCS-600 和 NHCS-900。图 7(d)为不同电极材料在 0.1 A·g⁻¹ 小电流密度下的循环性能。经 100 圈循环后, B@N@NHCS-900、N@NHCS-600 和 NHCS-900 的容量分别衰减到 281.8、145.3 和 182.6 mAh·g⁻¹, 对应的容量保持率为 98.3%、96.6%和 98.7%。如图 7(e)所示, B@N@NHCS-900 在 2 A·g⁻¹ 大电流密度下循环 500 圈后, 容量衰减至 122.5 mAh·g⁻¹, 对应的容量保持率仅为 56.1%。此外, 与近几年报道的钠离子电池负极材料(生物质 HC 和碳球)相比, B@N@NHCS-900 在小电流密度下展现出优异的电化学性能, 如表 S2 所示。

综上所述, B@N@NHCS-900 展现出优异的电化学性能主要归因于以下几点。(1) B@N@NHCS-900 是粒径较小的碳球, 可以缩短 Na⁺的扩散路径。(2)硼、氮共掺杂可以提供更多的储钠活性位点和缺陷。同时, 掺杂的硼原子与氮原子产生的耦合效应可以降低钠离子的吸附能, 从而提高电极材料的电化学性能。(3)在掺杂过程中引入了氧原子并且形成合适的 C=O 键, 有利于在电极材料表面形成稳定的 SEI 膜, 从而提高 ICE。

为了研究 B@N@NHCS-900 的电化学动力学, 对其进行了不同扫速的 CV 测试, 如图 8(a)所示。当扫速从 0.2 mV·s⁻¹ 增加到 1.0 mV·s⁻¹ 时, 氧化峰和还

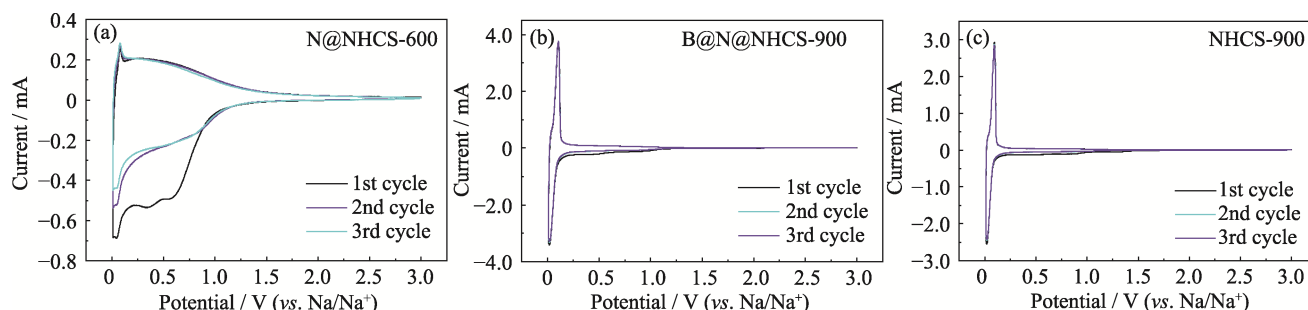


图 6 (a) N@NHCS-600、(b) B@N@NHCS-900 和(c) NHCS-900 的 CV 曲线

Fig. 6 CV curves of (a) N@NHCS-600, (b) B@N@NHCS-900 and (c) NHCS-900

Colorful figures are available on website

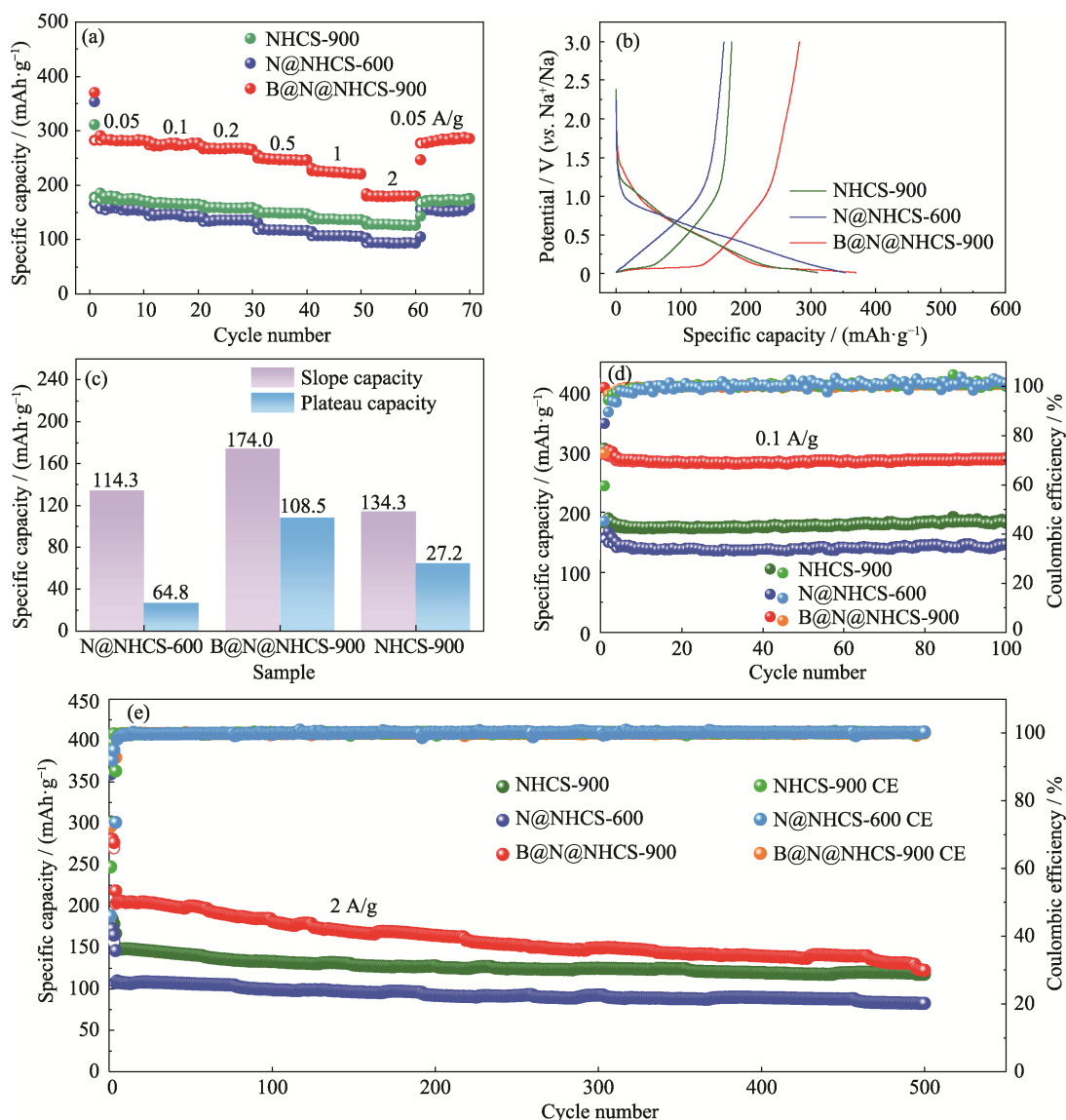


图7 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical properties of N@NHCS-600, B@N@NHCS-900 and NHCS-900

(a) Rate capability; (b) First charge-discharge curves at a current density of 0.05 A·g⁻¹; (c) Capacity contribution of the slope/plateau region in the 2nd discharge curves; (d, e) Cycling performance at (d) 0.1 and (e) 2 A·g⁻¹.

Colorful figures are available on website

原峰的电位均发生了极小的偏移, 同时氧化/还原峰的形状几乎保持不变, 表明 B@N@NHCS-900 在脱嵌钠过程中的电化学极化作用极小。此外, 通过峰值电流和扫速的关系可以定性分析钠离子存储机制^[35]:

$$i(v) = av^b \quad (1)$$

其中, $i(v)$ 为峰电流 (mA), v 为扫速 ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$), a 、 b 为常数。当 $b=0.5$ 时, 属于扩散控制过程; 当 $b=1$ 时, 属于电容控制过程。如图 8(b) 所示, B@N@NHCS-900 在 0.1 V 处的 b 为 0.58, 表明此过程主要以扩散控制过程为主。根据以下公式可以定量计算电容和扩散控制贡献占比^[36]:

$$i(v) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (2)$$

其中, k_1v 表示电容控制过程, $k_2v^{1/2}$ 表示扩散控制过程。图 8(c) 表明, B@N@NHCS-900 在 0.4 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的电容贡献率为 66.2%, 将近 66% 的容量来源于赝电容的钠离子吸附, 此过程主要发生在碳材料的表层和近表层。如图 8(d) 所示, 当扫速由 0.2 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 1.0 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, B@N@NHCS-900 的电容贡献占比由 58.3% 提高到 84.5%, 表明其优异的倍率性能取决于较大的电容行为贡献占比。

通过恒流间歇滴定技术 (GITT) 计算电极材料在充放电过程中的钠离子扩散系数。对 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 在 100 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下进行了 GITT 测试, 电流脉

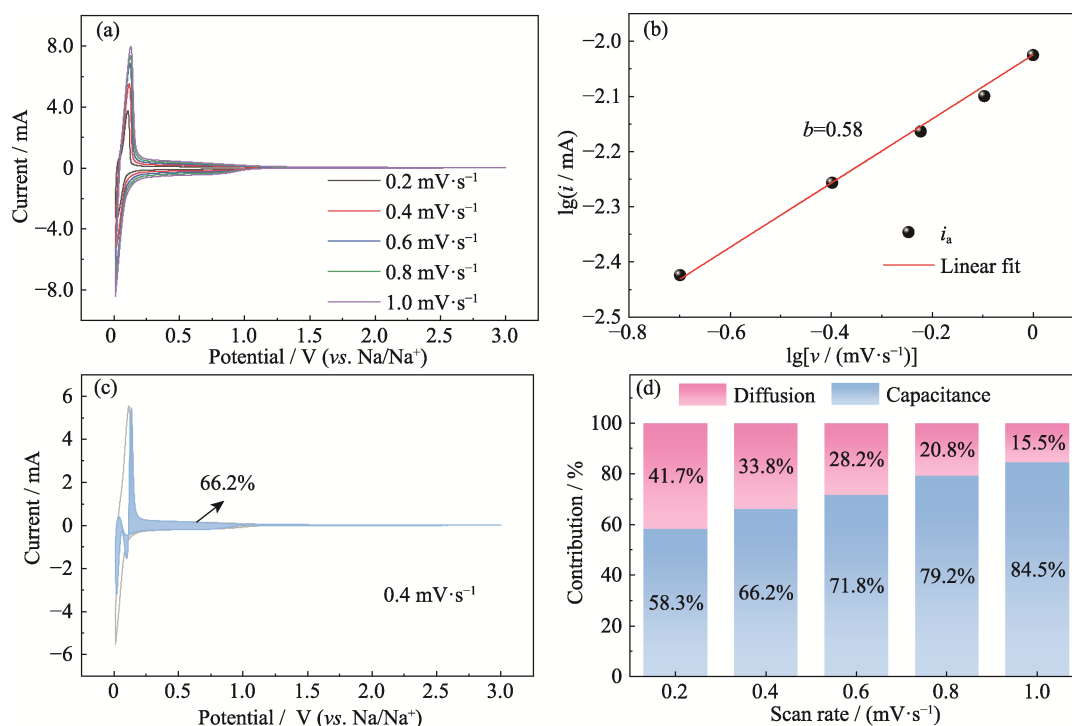


图 8 B@N@NHCS-900 的动力学分析

Fig. 8 Dynamic analysis of B@N@NHCS-900

(a) CV curves from 0.2 to 1.0 mV·s⁻¹; (b) Fitting line of scan rate and peak current; (c) Capacitive contribution at 0.4 mV·s⁻¹; (d) Ratios of diffusion and capacitance contributions at different scan rates. Colorful figures are available on website

冲时间为 30 min, 弛豫时间为 120 min, 如图 9(a)所示。根据 Fick 第二定律^[37], 可以计算不同电势下的钠离子扩散系数(D_{Na^+}):

$$D_{\text{GITT}} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_r} \right)^2 \quad (3)$$

其中, τ 表示电流脉冲的持续时间(s), m_B 表示碳材料的质量(g), V_M 和 M_B 表示电极材料的摩尔体积($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)和摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), S 表示电极片与电解液的接触面积(cm^2), ΔE_s 表示两个稳态之间的电压变化(V), ΔE_r 表示恒电流脉冲时稳态电压的变化(V)。如图 9(b)所示, B@N@NHCS-900 的 Na^+ 扩散

系数在 $1.18 \times 10^{-10} \sim 1.19 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间, 明显高于 N@NHCS-600 和 NHCS-900, 表明硼、氮共掺杂促进了钠离子的扩散, 从而提高了 B@N@NHCS-900 的倍率性能。

图 10(a)为 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的交流阻抗谱(EIS)。对于每个电极材料, 阻抗曲线可以分为高频区的半圆弧和低频区的斜线。其中, 高频区的半圆弧与横坐标的截距代表电解液的欧姆电阻(R_s), 半圆弧的直径代表电极材料在电化学充放电过程中的电荷转移电阻(R_{ct})。低频区的斜线代表钠离子在电极材料中的扩散

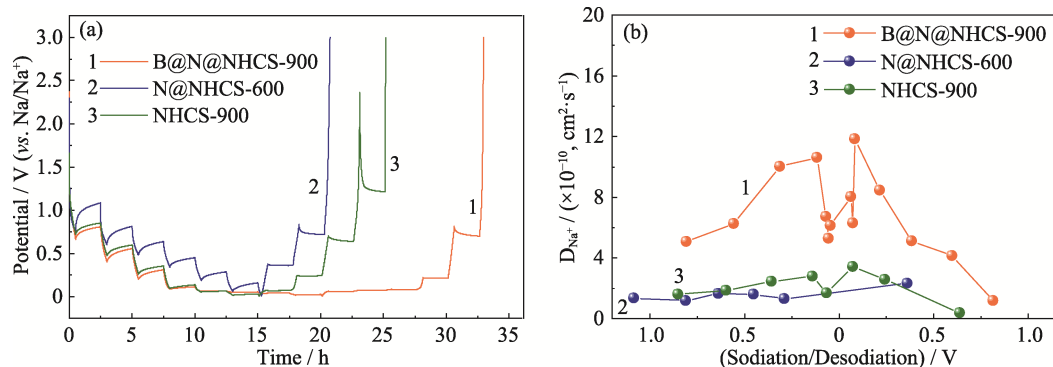


图 9 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的(a) GITT 曲线和(b)扩散系数曲线

Fig. 9 (a) GITT curves and (b) corresponding diffusion coefficients of N@NHCS-600, B@N@NHCS-900 and NHCS-900

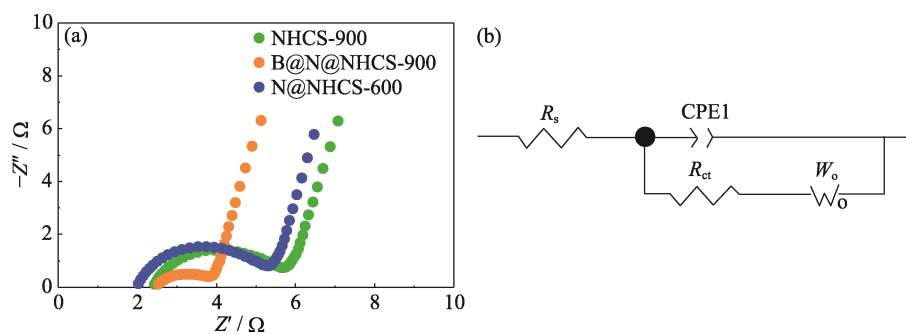


图 10 N@NHCS-600、B@N@NHCS-900 和 NHCS-900 的(a) EIS 谱图和(b)等效电路图

Fig. 10 (a) EIS spectra of N@NHCS-600, B@N@NHCS-900 and NHCS-900, and (b) corresponding equivalent circuit

Colorful figure is available on website

Warburg 阻抗(Z_w)^[38]。通过等效电路拟合(图 10(b))可知, B@N@NHCS-900 的 R_{ct} 为 1.21 Ω , 明显小于 N@NHCS-600 (3.01 Ω)和 NHCS-900 (2.78 Ω), 表明硼、氮共掺杂降低了界面转移电阻, 从而提高了 B@N@NHCS-900 的电化学性能。

3 结论

本研究以从马铃薯淀粉加工废液中提取的废渣作为碳源, 尿素作为氮源, 以及四硼酸钠作为硼源, 制备的硼氮共掺杂纳米碳球具有以下优点。

(1)粒径较小的纳米碳球可以缩短 Na^+ 的扩散路径。(2)硼、氮共掺杂可以扩大层间距, 提供更多的储钠活性位点以及缺陷。同时, 硼原子与氮原子的耦合效应可以降低钠离子的吸附能。(3)在掺杂过程中引入氧原子可以产生适量的 $\text{C}=\text{O}$ 键, 有利于形成稳定的 SEI 膜, 从而提高了 ICE。与未掺杂的纳米碳球相比, B@N@NHCS-900 展现出优异的电化学性能。在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, B@N@NHCS-900 的比容量为 $284.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, ICE 为 77.0%。在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, B@N@NHCS-900 经 500 圈循环后, 比容量衰减至 $122.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 56.1%。本研究为设计和开发低成本、来源丰富和长寿命的钠离子负极材料提供了新的借鉴和指导。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250187> 查看。

参考文献:

- [1] MAHMUD S, RAHMAN M, KAMRUZZAMAN M, *et al.* Recent advances in lithium-ion battery materials for improved electrochemical performance: a review. *Results in Engineering*, 2022, **15**: 100472.
- [2] JUNG S K, HWANG I, CHANG D, *et al.* Nanoscale phenomena in lithium-ion batteries. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(14): 6684.
- [3] SUN J, XU Y, LV Y, *et al.* Recent advances in covalent organic framework electrode materials for alkali metal-ion batteries. *CCS Chemistry*, 2023, **5**(6): 1259.
- [4] HUANG Y, ZHONG X, HU X, *et al.* Rationally designing closed pore structure by carbon dots to evoke sodium storage sites of hard carbon in low-potential region. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(4): 2308392.
- [5] LI L, CHENG D, ZOU G, *et al.* Carbon anode from carbon dots-regulated polypyrrole for enhanced potassium storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **958**: 170481.
- [6] SIMONE V, BOULINEAU A, DE GEYER A, *et al.* Hard carbon derived from cellulose as anode for sodium ion batteries: dependence of electrochemical properties on structure. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, **25**(5): 761.
- [7] WANG Y, ZHANG M, SHEN X, *et al.* Biomass-derived carbon materials: controllable preparation and versatile applications. *Small*, 2021, **17**(40): 2008079.
- [8] CHU Y, ZHANG J, ZHANG Y, *et al.* Reconfiguring hard carbons with emerging sodium-ion batteries: a perspective. *Advanced Materials*, 2023, **35**(31): 2212186.
- [9] SU D, HUANG M, ZHANG J, *et al.* High N-doped hierarchical porous carbon networks with expanded interlayers for efficient sodium storage. *Nano Research*, 2020, **13**(10): 2862.
- [10] 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. *Rare Metals*, 2024, **43**(1): 124.
- [11] CHEN B, MENG Q, WANG T, *et al.* Cross-linking matters: building hard carbons with enhanced sodium-ion storage plateau capacities. *Journal of Power Sources*, 2024, **624**: 235566.
- [12] ZENG Y, WANG F, CHENG Y, *et al.* Identifying the importance of functionalization evolution during pre-oxidation treatment in producing economical asphalt-derived hard carbon for Na-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2024, **73**: 103808.
- [13] XIE L, SHEN G, LI B, *et al.* Porous carbon materials derived from waste tea leaves as high-capacity anodes for lithium/sodium ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 2024, **100**: 113598.
- [14] LU B, SONG J X, DENG D R, *et al.* Self-doped porous sorghum husk-derived carbon as anode for high performance sodium-ion batteries at low temperatures. *Journal of Energy Storage*, 2024, **102**: 114056.
- [15] KIM D Y, LI O L, KANG J. Novel synthesis of highly phosphorus-doped carbon as an ultrahigh-rate anode for sodium ion batteries. *Carbon*, 2020, **168**: 448.

- [16] HE B, FENG L, HONG G, *et al.* A generic F-doped strategy for biomass hard carbon to achieve fast and stable kinetics in sodium/potassium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **490**: 151636.
- [17] QUAN B, JIN A, YU S H, *et al.* Solvothermal-derived S-doped graphene as an anode material for sodium-ion batteries. *Advanced Science*, 2018, **5**(5): 1700880.
- [18] ZHANG T, ZHANG T, WANG F, *et al.* High-efficiently doping nitrogen in kapok fiber-derived hard carbon used as anode materials for boosting rate performance of sodium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, **96**: 472.
- [19] LIU Z, JIANG L, SHENG L, *et al.* Oxygen clusters distributed in graphene with “paddy land” structure: ultrahigh capacitance and rate performance for supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(5): 1705258.
- [20] WANG Y, LI H, ZHAI B, *et al.* Highly crystalline poly(heptazine imide)-based carbonaceous anodes for ultralong lifespan and low-temperature sodium-ion batteries. *ACS Nano*, 2024, **18**(4): 3456.
- [21] FENG W, FENG N, LIU W, *et al.* Liquid-state templates for constructing B, N, Co-doping porous carbons with a boosting of potassium-ion storage performance. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(4): 2003215.
- [22] CUI K, WANG C, LUO Y, *et al.* Enhanced sodium storage kinetics of nitrogen rich cellulose-derived hierarchical porous carbon via subsequent boron doping. *Applied Surface Science*, 2020, **531**: 147302.
- [23] OH J A S, DEYSHER G, RIDLEY P, *et al.* High-performing all-solid-state sodium-ion batteries enabled by the presodiation of hard carbon. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(26): 2300776.
- [24] WARREN B E. X-ray diffraction in random layer lattices. *Physical Review*, 1941, **59**(9): 693.
- [25] FENG S, LI K, HU P, *et al.* Solvent-free synthesis of hollow carbon nanostructures for efficient sodium storage. *ACS Nano*, 2023, **17**(22): 23152.
- [26] QIU C, LI M, QIU D, *et al.* Ultra-high sulfur-doped hierarchical porous hollow carbon sphere anodes enabling unprecedented durable potassium-ion hybrid capacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(42): 49942.
- [27] ZHU C L, WANG H L, FAN W J, *et al.* Large-scale doping-engineering enables boron/nitrogen dual-doped porous carbon for high-performance zinc ion capacitors. *Rare Metals*, 2022, **41**(7): 2505.
- [28] XIANG J, MA L, SUN Y, *et al.* Ball-milling-assisted N/O codoping for enhanced sodium storage performance of coconut-shell-derived hard carbon anodes in sodium-ion batteries. *Langmuir*, 2024, **40**(45): 23853.
- [29] LIU Y, YIN J, WU R, *et al.* Molecular engineering of pore structure/interfacial functional groups toward hard carbon anode in sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2025, **75**: 104008.
- [30] ZHANG F, XIONG P, GUO X, *et al.* A nitrogen, sulphur dual-doped hierarchical porous carbon with interconnected conductive polyaniline coating for high-performance sodium-selenium batteries. *Energy Storage Materials*, 2019, **19**: 251.
- [31] XIA Q, YANG H, WANG M, *et al.* High energy and high power lithium-ion capacitors based on boron and nitrogen dual-doped 3d carbon nanofibers as both cathode and anode. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(22): 1701336.
- [32] BALAJI S S, KARNAN M, ANANDHAGANESH P, *et al.* Performance evaluation of B-doped graphene prepared via two different methods in symmetric supercapacitor using various electrolytes. *Applied Surface Science*, 2019, **491**: 560.
- [33] WU D, SUN F, QU Z, *et al.* Multi-scale structure optimization of boron-doped hard carbon nanospheres boosting the plateau capacity for high performance sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(33): 17225.
- [34] YUAN M, CAO B, LIU H, *et al.* Sodium storage mechanism of nongraphitic carbons: a general model and the function of accessible closed pores. *Chemistry of Materials*, 2022, **34**(7): 3489.
- [35] ALVIN S, CAHYADI H S, HWANG J, *et al.* Revealing the intercalation mechanisms of lithium, sodium, and potassium in hard carbon. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(20): 2000283.
- [36] CHAO D, LIANG P, CHEN Z, *et al.* Pseudocapacitive Na-ion storage boosts high rate and areal capacity of self-branched 2D layered metal chalcogenide nanoarrays. *ACS Nano*, 2016, **10**(11): 10211.
- [37] HONG Z, ZHEN Y, RUAN Y, *et al.* Rational design and general synthesis of S-doped hard carbon with tunable doping sites toward excellent Na-ion storage performance. *Advanced Materials*, 2018, **30**(29): 1802035.
- [38] WU S, PENG H, XU J, *et al.* Nitrogen/phosphorus co-doped ultramicropores hard carbon spheres for rapid sodium storage. *Carbon*, 2024, **218**: 118756.

补充材料:

硼氮共掺杂生物质碳球负极材料的制备及其储钠性能

马晓佳, 耿欣宇, 张卫珂

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

S1 试剂

尿素(CO(NH₂)₂), 硼酸钠(Na₂B₄O₇·10H₂O), 乙炔黑, 聚偏氟乙烯(PVDF), *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)均为分析纯, 购于上海麦克林生化科技股份有限公司; 钠片, 电池级, 购于嘉兴纳鑫新材料科技有限公司; 电解液为含 1 mol/L 六氟磷酸钠(NaPF₆)的二甘醇二甲醚(DIGLYME)溶液, 购于多多试剂有限公司; 玻璃纤维隔膜(GF/D)购于英国 Whatman 公司; CR2032 型号电池壳购于科路得。

S2 电极片制备及钠离子电池组装

把 0.5 g 质量比为 8 : 1 : 1 的活性材料(制备的碳材料)、乙炔黑和 PVDF 溶解于 3~4 mL 的 NMP 中, 充分搅拌, 使浆料呈现一定流动性。然后, 使用刮刀将浆料均匀涂布在铜箔上, 并置于 120 °C 的烘箱中干燥 2 h。随后, 用手动切片机将干燥好的电极片裁成圆片(ϕ 12 mm), 并转移到 60 °C 的真空烘箱中干燥 12 h。最后, 放在手套箱中备用。

本实验采用 CR2032 型号电池测试材料性能, 组装过程均在高纯氩气手套箱(H₂O<0.01 μ L/L, O₂<0.01 μ L/L)中进行。半电池的组装顺序为: 正极壳、电极片(涂覆活性物质的铜箔圆片)、隔膜、电解液、钠片(对电极)、垫片、弹片、负极壳。

S3 性能表征

利用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, Talos F200x)和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi Regulus8100)表征材料形貌。通过 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8)测定材料的结构特征。采用拉曼光谱仪(Raman, Renishaw in Via)测定样品的缺陷程度和石墨化程度, 激光波长为 532 nm。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Shimadzu Axis Supra)分析材料表面的元素种类以及价态。采用 Micromeritics, ASAP 2020 系列测试仪测定样品的氮气吸脱附曲线。采用 CT4008 型新威测试仪测试电池的恒流充放电性能, 电压为 0.01~3 V。采用 CHI660E 型电化学工作站测试循环伏安(CV)曲线和交流阻抗谱(EIS)。

表 S1 不同样品的结构参数
Table S1 Structural parameters of different samples

Sample	$d_{(002)}/\text{nm}$	I_D/I_G	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	XPS content/% (in atom)			
					C	O	N	B
N@NHCS-600	-	2.21	442.4	0.189	89.52	6.79	3.69	-
B@N@NHCS-900	0.385	2.07	249.1	0.109	89.49	5.89	2.98	1.64
NHCS-900	0.378	1.91	94.9	0.064	95.96	3.56	0.48	-

表 S2 B@N@NHCS-900 负极材料与近期文献报道的钠离子电池负极材料的电化学性能对比
 Table S2 Comparison of electrochemical performance of B@N@NHCS-900 anode with other carbon anode materials for sodium ion storage reported in previous literatures

Sample	Rate performance		Cycling performance			Ref.
	Capacity/(mAh·g ⁻¹)	Current density/(A·g ⁻¹)	Capacity/(mAh·g ⁻¹)	Current density/(A·g ⁻¹)	Cycle number	
BHCS-1200	234	0.03	180	0.1	100	[33]
	Below 100	2				
NPUCS	257.7	0.1	255.1	0.1	200	[38]
	157.0	5	110.0	5	2000	
PB-1000	205	0.1	146.9	2	600	[S1]
	136.6	2				
CPB-PL	293	0.02	193	0.1	200	[S2]
	77	1				
SC-800	229	0.05	189	0.05	50	[S3]
	82.0	1	81.0	0.5	2000	
SAL	285	0.02	141.6	0.2	1000	[S4]
	150	0.5				
HC-1000	242.1	0.025	Below 60	1	800	[S5]
	Below 100	0.8				
YT-1200	261	0.1	235	0.1	200	[S6]
	206	2				
N-FLG	264.3	0.1	211.3	0.5	2000	[S7]
	148.5	5				
B@N@NHCS-900	274.8	0.1	281.8	0.1	100	This work
	179.4	2	122.5	2	500	

参考文献:

- [S1] YU L, ZHANG L, HE X, *et al.* Study of stable sodium ion storage in porous carbon derived from puffball biomass. *Industrial Crops and Products*, 2024, **208**: 117805.
- [S2] WANG J, YIN H, XU Y, *et al.* Pyrolysis of Prussian blue for lignin-derived nitrogen-doped biocarbon to boost sodium storage. *Industrial Crops and Products*, 2023, **192**: 116079.
- [S3] KIM M, FERNANDO J F S, LI Z, *et al.* Ultra-stable sodium ion storage of biomass porous carbon derived from sugarcane. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **445**: 136344.
- [S4] WEI H, CHENG H, YAO N, *et al.* Invasive alien plant biomass-derived hard carbon anode for sodium-ion batteries. *Chemosphere*, 2023, **343**: 140220.
- [S5] HU H Y, XIAO Y, LING W, *et al.* A stable biomass-derived hard carbon anode for high-performance sodium-ion full battery. *Energy Technology*, 2021, **9(1)**: 2000730.
- [S6] 李权, 高云智, 温慧颖. 热解废旧轮胎制备硬碳在钠离子电池中的应用. *化工新型材料*, 2022, **50(5)**: 261.
- [S7] LIU J, ZHANG Y, ZHANG L, *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-derived N-rich graphene with tuneable interlayer distance as a high-rate anode for sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2019, **31(24)**: 1901261.