文章编号:1008-1542(2025)02-0186-10

锌/硫共掺杂硬碳材料的储钠性能研究

曹　伟[1,2],徐晓阳[1],张向京[1],许跃龙[2]

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄　050018;
2. 河北省科学院能源所,河北石家庄　050081)

摘　要:为了提升硬碳材料(HC)储钠容量、改善循环稳定性和倍率性能,采用高温热解法来实现不同杂原子(Zn、S 及 Zn/S 共掺杂)对硬碳材料的掺杂。在高温碳化过程中,氯化锌、三聚硫氰酸热解生成 ZnS 颗粒不断刻蚀碳骨架,形成丰富的孔隙结构来增加活性位点;在 Zn/S 共掺杂时将热解温度调至 1 050 ℃,经酸化处理得到 H-Zn/S-HC-1050 碳材料,并对材料的组成、微观结构进行表征和电化学性能测试。结果表明,H-Zn/S-HC-1050 碳材料在 50 mA/g 电流密度下可逆放电比容量为 276.26 mA·h/g,相较于原始的 Zn/S-HC 碳材料比容量 239.26 mA·h/g 提高了 15.46%,同时在 100 mA/g 电流密度下进行 100 圈充放电循环后仍保持 201.65 mA·h/g 可逆比容量。改性后的 H-Zn/S-HC-1050 碳材料通过优化碳化程度、减少杂质附着,能充分发挥出 Zn/S 共掺杂的协同效应,为开发高性能硬碳材料提供了参考。

关键词:电池;硬碳材料;杂原子掺杂;改性策略;微观结构

中图分类号:TQ152　　**文献标识码**:A　　**DOI**:10.7535/hbkd.2025yx02008

Study on sodium storage performance of zinc/sulfur co-doped hard carbon materials

CAO Wei[1,2], XU Xiaoyang[1], ZHANG Xiangjing[1], XU Yuelong[2]

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China;
2. Institute of Energy, Hebei Academy of Sciences, Shijiazhuang, Hebei 050081, China)

Abstract: To enhance the sodium storage capacity, cycling stability and rate performance of hard carbon (HC) materials, high-temperature pyrolysis was employed to achieve doping of various heteroatoms (Zn, S, and Zn/S co-doping) into the HC materials. Using the continuous etching of the carbon framework by ZnS particles, which were formed during the pyrolysis of carbon precursors, abundant pore structures were generated to increase the number of active sites. During Zn/S co-doping process, the pyrolysis temperature was adjusted to 1 050 ℃ and the H-Zn/S-HC-1050 carbon material was obtained after acid

收稿日期:2024-09-06;修回日期:2024-11-05;责任编辑:胡姝洋
基金项目:国家自然科学基金(22375056);河北省自然科学基金(B2024208006);河北省科学院科技计划项目(24703)
第一作者简介:曹伟(1999—),女,河北唐山人,硕士研究生,主要从事钠离子电池负极储钠性能方面的研究。
通信作者:徐晓阳,副教授。E-mail:hebustxuxy@126.com
许跃龙,副研究员。E-mail:xudalong.cool@163.com

曹伟,徐晓阳,张向京,等.锌/硫共掺杂硬碳材料的储钠性能研究[J].河北科技大学学报,2025,46(2):186-195.
CAO Wei, XU Xiaoyang, ZHANG Xiangjing, et al. Study on sodium storage performance of zinc/sulfur co-doped hard carbon materials [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2025, 46(2): 186-195.

treatment. The composition and microstructure of the material were characterized, and its electrochemical performance was tested. The results indicate that the reversible discharge specific capacity of H-Zn/S-HC-1050 carbon material was 276.26 mA·h/g at a current density of 50 mA/g, which was 15.46% higher than the original Zn/S-HC carbon material with a specific capacity of 239.26 mA·h/g; After 100 charge-discharge cycles at a current density of 100 mA/g, reversible specific capacity still maintains at 201.65 mA·h/g. The modified H-Zn/S-HC-1050 carbon material can fully leverage the synergistic effect of Zn/S co-doping through optimizing carbonization and reducing impurity attachment, which provides some reference for the development of high-performance hard carbon materials.

Keywords: battery; hard carbon material; heteroatom doping; modification strategy; microstructure

当前，锂离子电池(LIB)作为市场上使用最广泛的蓄电池系统，已应用于便携式电子设备、电动汽车、储能系统等多个领域[1]。然而，由于锂资源紧缺导致的高昂成本，严重阻碍了 LIB 的大规模发展[2]。因此，探索资源丰富且成本效益更高的 LIB 替代品成为了迫切需求[3]。值得注意的是，钠具有与锂相似的物理、化学以及电化学特性，所以钠离子电池(SIB)被认为是 LIB 的最佳替代品。其中，负极材料作为 SIB 的重要组成部分，在电化学性能中起着关键作用[4]。然而较大的钠离子(Na^+)半径及其固有的缓慢扩散动力学特性，极大地阻碍了高效能 SIB 负极材料的研发，这些特性不仅影响了电池的初始库仑效率(ICE)，也限制了其快速充放电的速率性能[5]，因此优化负极材料的结构与组成，以促进 Na^+ 的快速传输与存储，成为实现高性能 SIB 商业化应用的关键所在[6]。

在 SIB 负极的研究中，碳材料因其资源丰富、成本低廉而受到广泛关注[7]，特别是高容量、低工作电位以及在电化学循环过程中体积变化极小的硬碳材料(HC)，已成为新能源领域的研究热点[8]。JIN 等[9]将 N/S 杂原子共掺杂到 HC 中，在 10 A/g 的高电流密度下保持 102 mA·h/g，使碳材料具有优异的倍率性能和长期循环稳定性。WU 等[10]制备了具有超微孔的 N/P 共掺杂碳球，这种简单的掺杂策略使碳材料在 0.1 A/g 电流密度下具有 257.7 mA·h/g 可逆比容量。CHEN 等[11]采用火焰辅助超快燃烧策略，在几分钟内形成硬碳纳米片，并进一步引入硫和氮以实现杂原子掺杂，在 0.1 A/g 电流密度下具有 542.7 mA·h/g 高比容量，使碳材料展现出优异的钠储存性能。上述文献的硬碳优化策略均采用非金属杂原子共掺杂，虽然都可以改善硬碳材料的倍率性能和循环稳定性，但对材料微观形貌的调控相对有限。

本文采用金属与非金属杂原子共掺杂到碳基体中来优化纳米孔结构，同时引入新的缺陷，如空位、间隙原子等，这些缺陷可以作为 Na^+ 吸附和反应的活性位点，提高 HC 的电化学活性。经过简单的温控及酸化处理，进一步优化碳化程度，消除 Na^+ 相互作用的体积膨胀并提供快速的 Na^+ 扩散路径，从而改善 Na^+ 的存储性能，赋予 HC 优异的倍率性能和循环稳定性。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

天冬氨酸、氯化锌、三聚硫氰酸、聚乙烯吡咯烷酮(分析纯，上海麦克林生化科技有限公司提供)；导电炭黑 Super P(分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供)；聚偏氟乙烯(PVDF)、盐酸、N-甲基吡咯烷酮(NMP)(分析纯，天津市永大化学试剂有限公司提供)。

CT2001A 蓝电测试系统；CHI760E 上海辰华电化学工作站；HJ-2 手套箱；DZ-1BCⅡ真空干燥箱；PR224ZH/E 分析天平；Versa STAT 3 电化学工作站；JEOL F200 热场发射透射电子显微镜(TEM)；德国-ZEISS sigma500 扫描电子显微镜(SEM)；日本-Rigaku-SmartLab X 射线衍射仪(XRD)；美国 ThermoFisher Nexsa X 射线光谱能谱仪(XPS)；美国-Micromeritics-ASAP2460 N_2 吸附/脱附仪(BET)。

1.2　实验方法

HC 制备过程如图 1 所示，具体步骤如下。

制备 S 掺杂 HC：取 2 g 天冬氨酸、1 g 三聚硫氰酸、1 g 聚乙烯吡咯烷酮搅拌均匀后，放到管式炉中以 3.8 ℃/min 加热到 950 ℃，恒温煅烧 90 min 得到 S-HC 材料。

制备 Zn 掺杂 HC：取 2 g 天冬氨酸、1 g 氯化锌、1 g 聚乙烯吡咯烷酮搅拌均匀后，放到管式炉中以 3.8 ℃/min 加热到 950 ℃，恒温煅烧 90 min 得到 Zn-HC 材料。

制备 Zn/S 共掺杂 HC：取 2 g 天冬氨酸、1 g 氯化锌、1 g 三聚硫氰酸、1 g 聚乙烯吡咯烷酮搅拌均匀后，放到管式炉中以 3.8 ℃/min 分别加热到 850、950 和 1 050 ℃，恒温煅烧 90 min 得到 Zn/S-HC-850、Zn/S-HC-950、Zn/S-HC-1050 材料。

制备酸化处理 HC：将上述合成的 Zn/S-HC-1050 材料进行研磨，然后倒入 0.1 mol/L 的稀盐酸中搅拌 3 h，再用去离子水进行洗涤并抽滤，最后在 100 ℃烘箱内干燥 12 h 得到 H-Zn/S-HC-1050 材料。

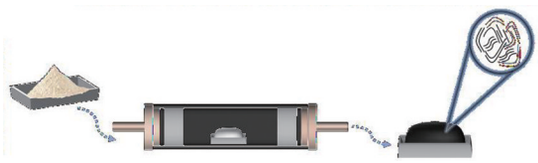


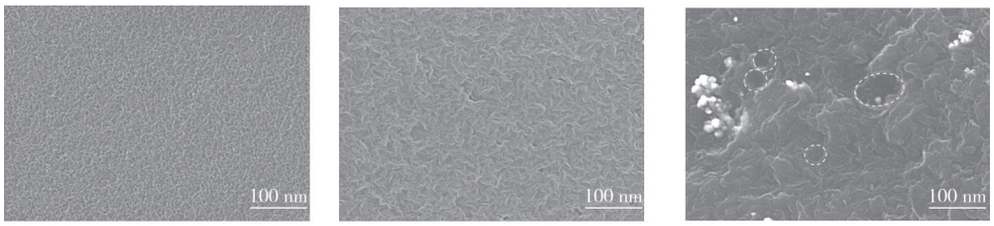
图 1 HC 制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hard carbon material preparation

2 结果与讨论

2.1 材料形貌分析

图 2 分别为 Zn-HC、S-HC 和 Zn/S-HC 材料的 SEM 图。由图 2 a)可知，Zn-HC 材料由散乱无序的不规则条状体堆积而成。由图 2 b)可知，S-HC 材料表面较前者更为粗糙蓬松且有许多凹坑。由图 2 c)可知，Zn/S-HC 材料相较于前两者表面更加松散聚集，且材料表面有杂质的附着以及丰富的纳米孔，这可能是由于在 Zn/S 共掺杂的碳源热解过程中产生的硫化锌(ZnS)颗粒随着热解温度的升高而逐渐生长，不断刻蚀碳骨架留下丰富的纳米孔隙，从而有利于电解质的渗透和加快离子传输[12]。上述结果表明，在硬碳中掺杂合适的杂原子，可以有效改善碳材料的微观形貌。

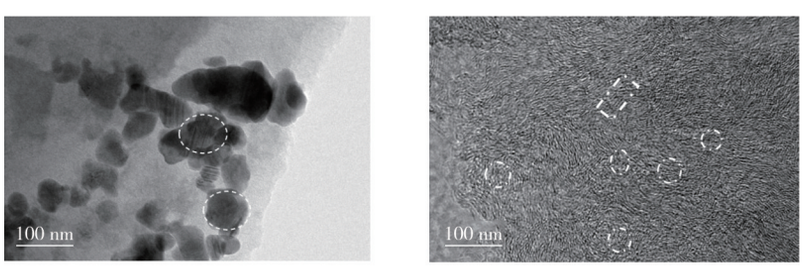


a) Zn-HC材料的SEM图　b) S-HC材料的SEM图　c) Zn/S-HC材料的SEM图

图 2 Zn-HC、S-HC 和 Zn/S-HC 材料的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of Zn-HC, S-HC and Zn/S-HC materials

由图 3 a)可知，酸化处理后的 H-Zn/S-HC-1050 材料表面更光滑、致密，其中黑色区域显示为 H-Zn/S-HC-1050 材料聚集的纳米孔。这可能是在 1 050 ℃温度下高温热解碳源过程会生成 ZnS，且随着温度的不断升高，ZnS 纳米颗粒从碳基质中沉淀出来，然后生长并合并成大尺寸的 ZnS 颗粒，ZnS 能够不断刻蚀碳骨架形成微孔结构。对 Zn/S-HC-1050 材料进行酸化处理，用于修复或改善因高温热解而受损的微观结构并清洗表面附着的多余杂质和 ZnS 颗粒，从而能释放材料表面缺陷结构，提供更多的储钠位点。从图 3 b)中可以观察到材料微晶结构呈现随机取向涡层结构并有较多纳米孔，能够提供更多的活性位点，有利于提高电池容量。



a) H-Zn/S-HC-1050的TEM图　b) H-Zn/S-HC-1050高分辨TEM图

图 3 H-Zn/S-HC-1050 材料的 TEM 图像

Fig. 3 TEM images of H-Zn/S-HC-1050 materials

2.2 材料结构分析

图 4 为不同杂原子掺杂 HC 的 XRD 图。由图可见，S-HC、Zn-HC 材料在 24°和 43°衍射角附近有 2 个较宽

的衍射峰，分别对应于碳材料的(002)和(100)晶面，表明所制备出的碳材料是高度无定形的。而纯石墨中的(002)衍射峰对应的峰位约在 26.6°处[13]，表明杂原子的掺入会改变材料的晶格结构，导致晶胞参数升高，从而衍射峰的位置向更小角度方向移动，增加了碳层间距。通过对 Zn/S-HC 材料的 XRD 图谱进行分析，发现 Zn/S-HC 材料的衍射峰较为尖锐，表明晶体中原子的排列较为有序，且图谱中主要的衍射峰位置与标准 PDF 卡片(PDF#77-2100)[14]中 ZnS 特征峰位置高度吻合，相对强度比例也基本一致，证明 Zn/S 共掺杂过程中随着温度的上升碳源热解生成 ZnS 物质。

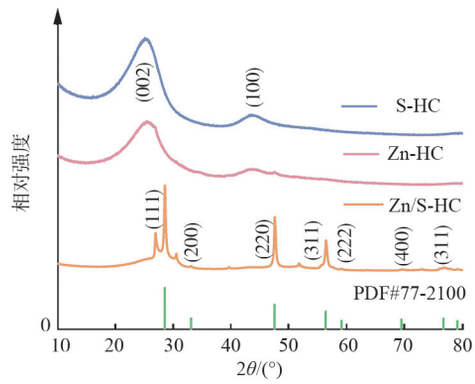


图 4　不同杂原子掺杂 HC 的 XRD 图

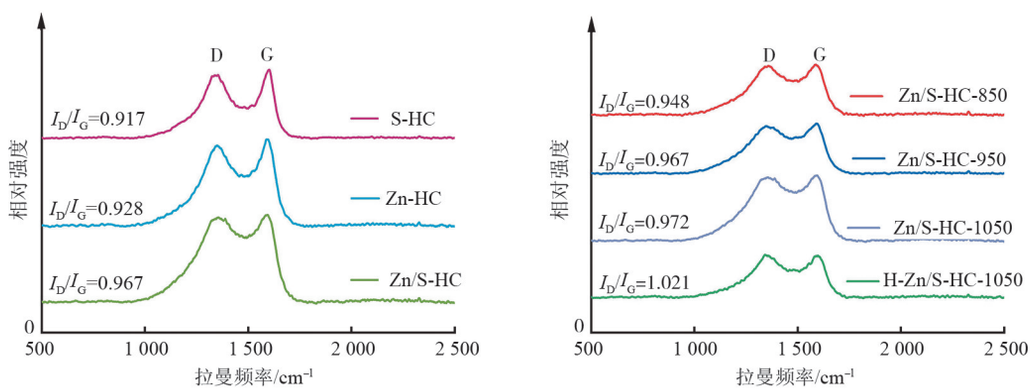
Fig. 4　XRD patterns of hard carbon doped with different heteroatoms

在拉曼光谱分析中，观察到所有被测材料均展现出典型的 D 峰和 G 峰特征，据文献报道，在 1 350 cm^{-1} 处的 D 峰反映出材料的无序结构和缺陷，在 1 590 cm^{-1} 处的 G 峰则反映了材料的石墨化程度，D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)可用于描述碳材料微晶的结构有序性[15]。图 5 a)中 S-HC、Zn-HC 和 Zn/S-HC 材料的 I_D/I_G 比值分别为 0.917、0.928 和 0.967，基于上述 I_D/I_G 的比值，根据式(1)和式(2)可以计算碳材料的缺陷间距 L_D(nm)和缺陷密度 n_D(cm^{-2})[16]。

$$L_D^2=(1.85\pm0.5)\times10^{-9}\times\lambda^4\times(\frac{I_D}{I_G})^{-1}, \tag{1}$$

$$n_D=\frac{(1.8\pm0.5)\times10^{22}}{\lambda^4}\times(\frac{I_D}{I_G}), \tag{2}$$

式中 λ 为拉曼光谱测试激光波长(532 nm)。



a) 不同杂原子掺杂HC的拉曼图　　b) 改性Zn/S共掺杂HC的拉曼图

图 5　不同杂原子掺杂硬碳以及改性 Zn/S 共掺杂 HC 的拉曼图

Fig. 5　Raman spectrograms of hard carbon doped with different heteroatoms and Zn/S co-doped hard carbon after modification

通过式(1)和式(2)计算得到 S-HC、Zn-HC 和 Zn/S-HC 材料的缺陷间距和密度分别约为 12.54 nm 和 2.06×10^{11} cm^{-2}、12.46 nm 和 2.09×10^{11} cm^{-2}、12.21 nm 和 2.17×10^{11} cm^{-2}，表明 Zn/S-HC 材料具有较小的缺陷间距和较高的缺陷密度，使得单位面积内暴露更多的活性位点。这是由于 Zn/S 共掺杂到碳材料中时，它们会破坏原有的碳原子晶格结构，可以引入更多的缺陷和活性位点，这有利于提高 Na^+ 存储性能，而缺陷和微孔的形成会阻碍碳原子结构的有序化，大大减少石墨烯层之间的范德华相互作用力。

由图 5 b)可知，Zn/S-HC-850、Zn/S-HC-950 和 Zn/S-HC-1050 材料的 I_D/I_G 峰值强度比呈增加趋势，这反映了在 Zn/S 共掺杂过程中，随着热解温度升高，不断促进碳原子间的重新键合，导致石墨结构的破坏[17]，表明了材料内部无序或缺陷结构的增多以及石墨化结构的减少。而 H-Zn/S-HC-1050 材料的 I_D/I_G 峰值强度比相对最高，归因于酸化处理可以有效地清洗和消除 H-Zn/S-HC-1050 材料中的杂质，强酸也有一定的刻蚀作用，造成残余的碳质基质表面形成大量的缺陷和小空隙，小空隙作为额外的活性位点或通道，有利于 Na^+ 的吸附和扩散，从而显著提高钠的储存能力。

通过 XPS 测定了 H-Zn/S-HC-1050 材料的元素组成，如图 6 所示。由图 6 a)可知，H-Zn/S-HC-1050 材料显示出含有 C、N、O、Zn 以及 S 元素，其中，C 的含量最高，达到了 82.45%。O、N、S 和 Zn 的含量分别为 9.45%、5.06%、1.90%和 1.14%，证实了 Zn、S 已成功掺杂到材料中。由图 6 b)可知，N 1s 峰被解卷积为 3 个峰，分别对应于不同类型的氮原子键合状态。具体而言，位于 398.6 eV 的峰归属于吡啶氮(N-6)，位于 400.1 eV 的峰则代表吡咯氮(N-5)，N-6 和 N-5 可以通过引入新的官能团和缺陷产生 Na^+ 储存的活性位点，位于 401.3 eV 的峰则对应于石墨氮(N-G)，N-G 的形成可以改善 HC 的导电性，氮原子的掺杂会在碳晶格中引入额外的电子或空穴，从而增加材料的载流子浓度，提高电导率[18]。

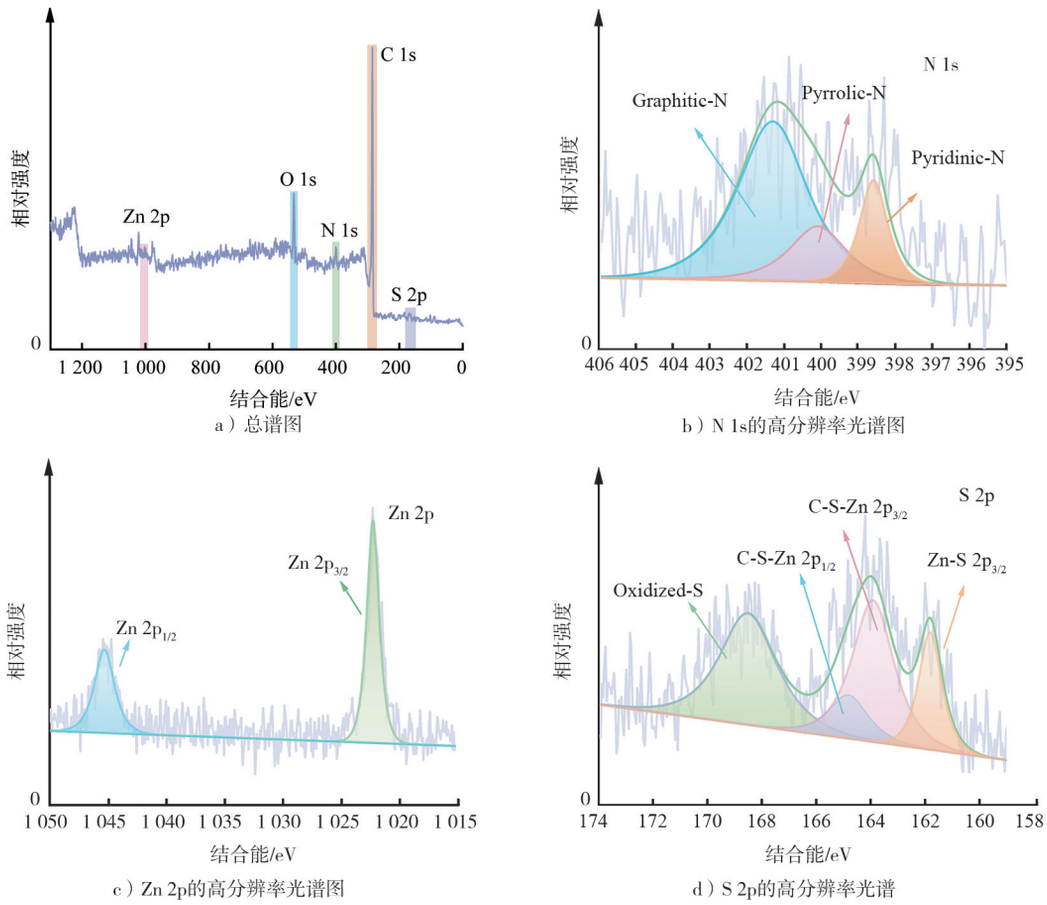
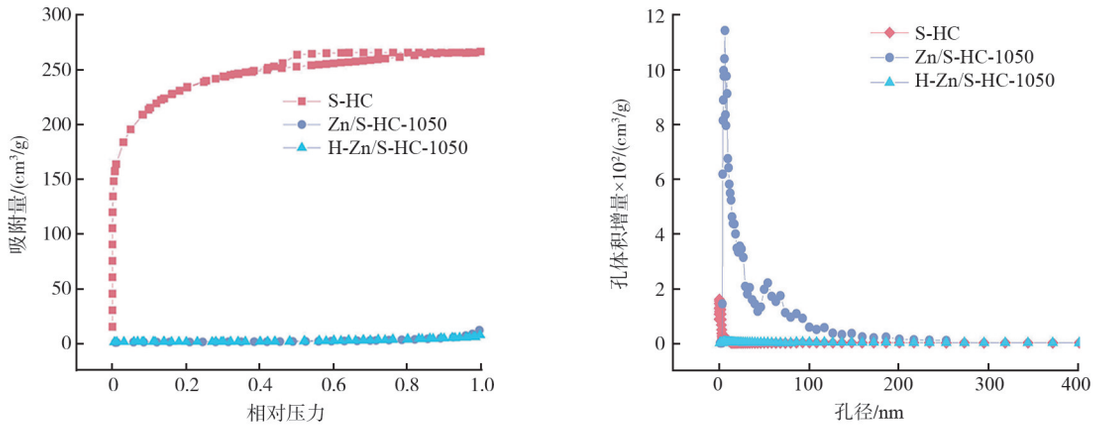


图 6 H-Zn/S-HC-1050 材料 XPS 能谱图

Fig. 6 XPS energy spectrum of H-Zn/S-HC-1050 material

H-Zn/S-HC-1050 材料中的 Zn 元素主要以正二价 Zn^{2+}(可能存在于 ZnS 等化合物中)或少数以零价 Zn(即 Zn 单质)的形式存在。图 6 c)为 Zn 2p XPS 高分辨率光谱，可见 Zn 2p 轨道分裂为 2 个子轨道，即 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$，这是由电子自旋与轨道角动量的相互作用导致的。其中位于较高结合能 1 045.3 eV 的峰对应于 Zn $2p_{1/2}$，而位于较低结合能 1 022.3 eV 的峰则对应于 Zn $2p_{3/2}$[19]。如图 6 d)所示，在高分辨率的 S 2p XPS 光谱分析中，H-Zn/S-HC-1050 材料的 S 元素展现出 4 种特征性的结合能峰，分别对应于(Zn-S $2p_{3/2}$)键的 161.8 eV、(C-S-Zn $2p_{3/2}$)键的 163.8 eV、(C-S-Zn $2p_{1/2}$)键的 164.7 eV 以及(Oxidized-S)键的 168.35 eV。这些结合能峰表明 ZnS 纳米颗粒与碳骨架之间形成了 C-S-Zn 类型的化学键连接，这种化学结构稳固了 ZnS 纳米颗粒在碳骨架上的锚定[20]，并提供有效的电子通路，实现电子快速迁移，提升倍率性能。

S-HC、Zn/S-HC-1050 和 H-Zn/S-HC-1050 材料的 N_2 吸附/脱附等温曲线及孔径分布见图 7。由图可知，S-HC 材料的比表面积和孔径大小分别为 834.9 m^2/g 和 1.9 nm，Zn/S-HC-1050 材料的比表面积和孔径大小分别为 3.4 m^2/g 和 21 nm。酸洗处理后，H-Zn/S-HC-1050 材料的比表面积升高至 5.1 m^2/g，孔径减小至 6～8 nm，且微孔占比由 38%上升到了 74%。Zn/S-HC-1050 材料相比于 S-HC 材料具有比较低的表面积和较大的孔径，由于 Zn/S-HC-1050 材料热解温度升高到 1 050 ℃，增加了石墨六边形结构中的无定形碳区域，以及高温热解过程中产生 ZnS 颗粒刻蚀碳基体，导致 Zn/S-HC-1050 材料中一些微孔合并形成



a）吸附/脱附等温曲线　　b）孔径分布图

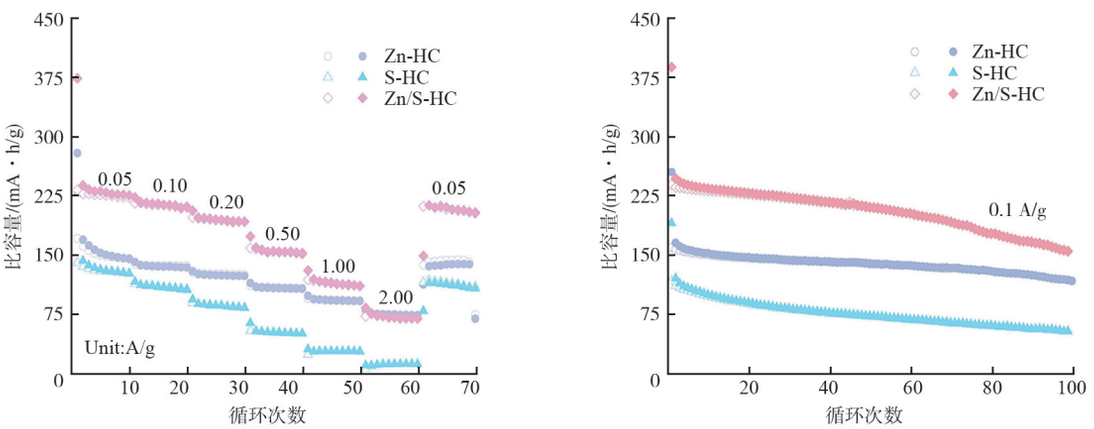
图 7　S-HC、Zn/S-HC-1050 和 H-Zn/S-HC-1050 材料的 N_2 吸附/脱附等温曲线及孔径分布图

Fig. 7　N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution diagrams of S-HC、Zn/S-HC-1050 and H-Zn/S-HC-1050 materials

介孔[21]。H-Zn/S-HC-1050 材料相比于 Zn/S-HC-1050 材料具有比较大的比表面积和微孔占比，这可能是由于酸洗过程中去除了部分覆盖在孔隙表面的杂质或 ZnS 颗粒，使得原本被遮蔽的孔隙表面得以暴露，材料表面的孔隙增多或孔隙结构变得更加开放。酸洗处理对 Zn/S-HC-1050 材料的孔结构产生了显著影响，导致比表面积的增加和微孔占比增加，表明酸洗有效地改善了材料的孔隙结构，增加了活性位点且有利于储钠。

2.3　电化学分析

图 8 a)显示了 Zn-HC、S-HC 和 Zn/S-HC 3 种材料在不同电流密度下的倍率性能。由图可知，在 0.05、0.10、0.20、0.50 和 1.00 A/g 电流密度下 Zn/S-HC 材料的比容量为 239.26、224.22、207.25、174.35 和 131.08 mA·h/g，即使在 2.00 A/g 的高电流密度下，比容量仍保持在 83.44 mA·h/g，当电流密度减小到 0.05 A/g 后比容量仍可恢复到 214 mA·h/g。由图 8 b)可知，当电流密度为 0.1 A/g 时经过 100 次循环后，可逆比容量保持在 151.97 mA·h/g。与 Zn-HC、S-HC 材料相比，Zn/S-HC 材料具有更高的可逆容量和更好的循环稳定性能，从而证实了 Zn/S 共掺杂对提高 Na^+ 存储容量的协同作用。

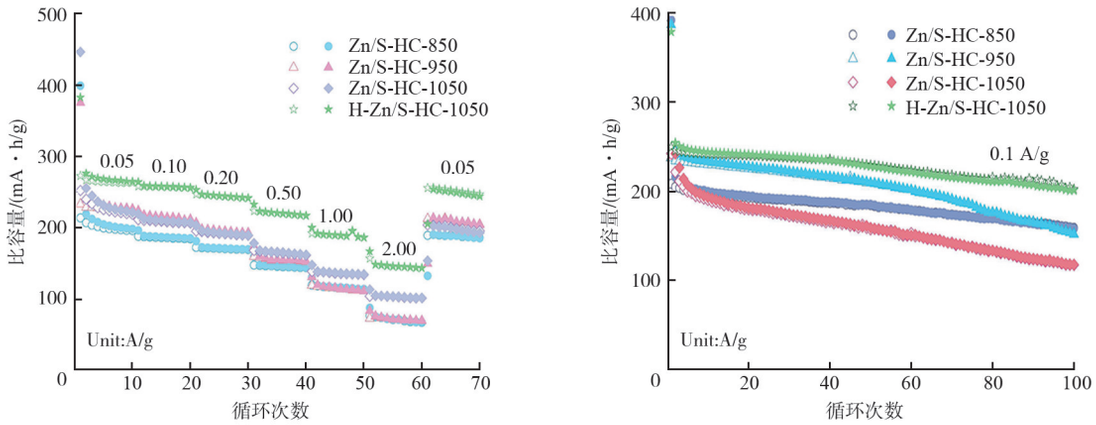


a）倍率性能图　　b）循环性能图

图 8　Zn-HC、S-HC、Zn/S-HC 材料的倍率性能图以及循环性能图

Fig. 8　Rate performance and cycle performance diagrams of Zn-HC, S-HC and Zn/S-HC materials

图 9 a)显示了不同热解温度下 Zn/S-HC 材料的倍率性能。随着热解温度逐步提升至 1 050 ℃，在 0.05 A/g 的低电流密度下达到了 255 mA·h/g 的高可逆比容量。图 9 b)表明，在 0.1 A/g 电流密度下进行 100 次循环充放电测试后 Zn/S-HC 材料比容量仅达 118.14 mA·h/g，证明热解温度对 Zn/S-HC 材料钠储存能力及其循环稳定性具有重要影响。1 050 ℃被确认为最优热解温度。当热解温度过高时，生成一些对电化学性能不利的副产物，这些副产物可能占据活性位点，阻碍 Na^+ 的嵌入和脱出，从而影响材料的循环稳定性[22]。为改善这一问题，将材料进行酸化处理来对材料表面或内部进行改性，以修复或改善因高温热解而受损的微观结构，并清洗表面附着的杂质，从而提高材料的循环稳定性和容量保持率[23]。在 0.05 A/g 的电



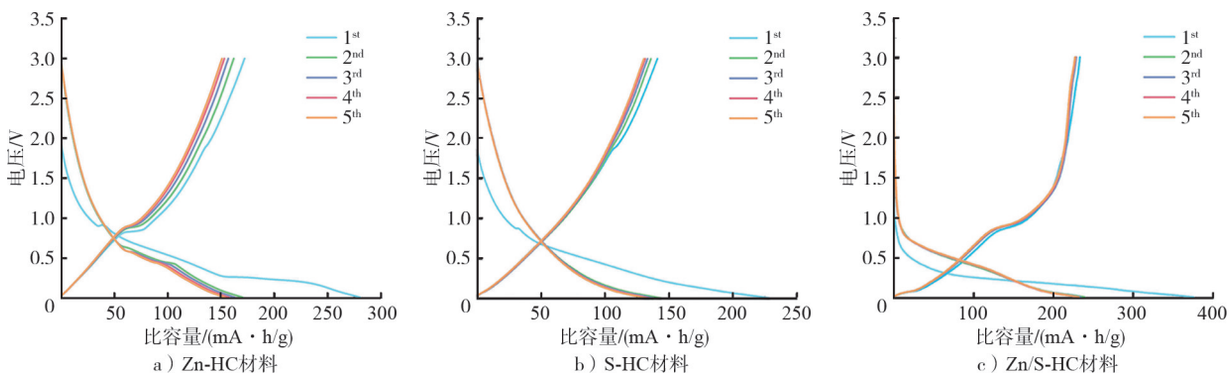
a）倍率性能图　　b）循环性能图

图 9　不同热解温度及酸化 Zn/S-HC 材料的倍率性能图以及循环性能图

Fig. 9　Rate performance and cycle performance diagrams of Zn/S-HC materials with different pyrolysis temperatures and acid treatment

流密度下，H-Zn/S-HC-1050 材料的比容量高达 276.26 mA·h/g，在 0.1 A/g 的电流密度下经过 100 次充放电循环后，比容量仍达到了 201.65 mA·h/g，由此可见酸化处理是一种有效的策略，用于改善高温热解温度过高导致材料在长循环过程中容量衰减过快的问题。

恒电流充放电曲线（见图 10）反映了 Na^+ 在充放电过程中的不同存储机制。恒电流充放电曲线主要由平台区（低于 0.1 V，插入 Na^+）和斜坡区（高于 0.1 V，吸附 Na^+）2 部分组成[24]。斜坡区的容量主要由缺陷、边缘、官能团和其他掺杂杂原子的吸附位点产生。在平台区，容量主要是由 Na 团簇在孔隙中的储存和一些插层反应所提供[25]。Zn-HC、S-HC 和 Zn/S-HC 材料的首圈库仑效率分别为 61.32%、61.68%和 62.12%，Zn/S-HC 的首圈库伦效率相对较高，是由于 Zn 和 S 的协同作用，更有效地促进 Na^+ 的插层和传输，同时减少副反应和电荷损失。Zn-HC、S-HC、Zn/S-HC 材料在 0.05 A/g 电流密度下的初始放电/充电容量分别为 280.27/171.87、228.53/140.96 和 375.58/233.30 mA·h/g，从第 2 个循环到第 5 个循环，它们的恒电流充放电曲线几乎是相同的，表明其具有优异的电化学动力学性能和稳定性[26]。相较于 Zn-HC、S-HC 材料，在相同电流密度的测试条件下，Zn/S-HC 材料在高压区域内展现出了容量显著提升的特性，表明杂原子和丰富的孔隙可以诱导更多的电化学活性位点来储存钠离子[27]。而且 Zn/S-HC 材料的恒电流充放电曲线比 Zn-HC、S-HC 材料更陡，这意味着 Zn/S-HC 在更大的电压下有利于钠离子储存，表明存在更宽的活性钠储存区域。

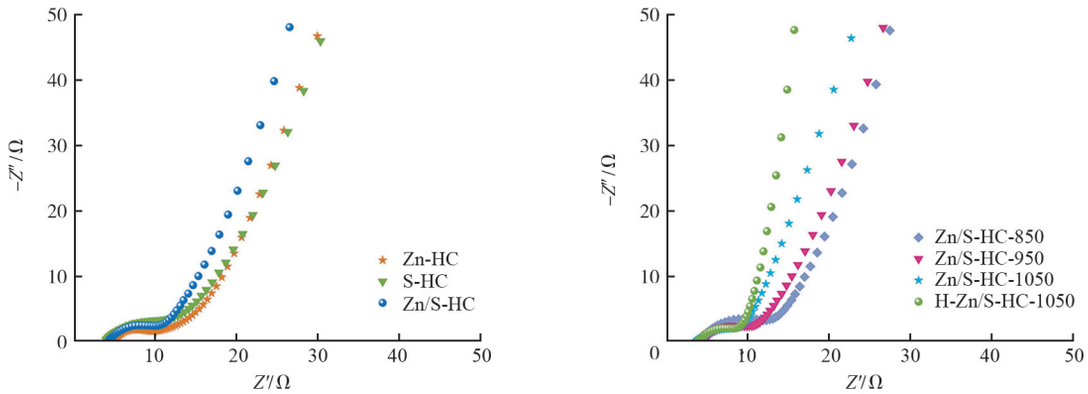


a）Zn-HC材料　　b）S-HC材料　　c）Zn/S-HC材料

图 10　Zn-HC 材料、S-HC 材料、Zn/S-HC 材料恒电流充放电曲线

Fig. 10　Galvanostatic charge-discharge curves of Zn-HC material, S-HC material and Zn/S-HC composite material

图 11 a）为 Zn-HC、S-HC、Zn/S-HC 电极材料的交流阻抗（EIS）曲线。所有材料在高中频下都呈现一个半圆，该半圆涉及 SEI 膜的电阻和电荷转移电阻，而在低频下呈现一条斜线，该斜线涉及 Na^+ 在电极材料中的固态扩散行为[28]。与 Zn-HC、S-HC 电极材料相比，Zn/S-HC 电极材料具有较小的半圆直径，说明 Zn/S 共掺杂到 HC 中会产生协同效应，这种协同效应可以进一步改变 HC 的微观结构，例如形成更多的导电通道、纳米孔隙来优化离子的传输路径等[29]。同时，Zn/S 共掺杂可以减小电荷转移电阻并改善电子传输。如图 11 b）所示，在不同热解温度及酸化处理后得到的 H-Zn/S-HC-1050 材料所展现的半圆直径相较于其他材料而言是最小的，当硬碳材料经过 1 050 ℃ 碳化及酸化处理后，其内部结构和表面性质都得到了优



a）杂原子掺杂的交流阻抗图谱　　b）改性后材料的交流阻抗图谱

图 11　不同杂原子掺杂材料的交流阻抗图谱以及不同热解温度及酸化改性材料的阻抗图谱

Fig. 11　Impedance diagrams of different heteroatom-doped materials and impedance diagrams of materials with different pyrolysis temperatures and acidification modifications

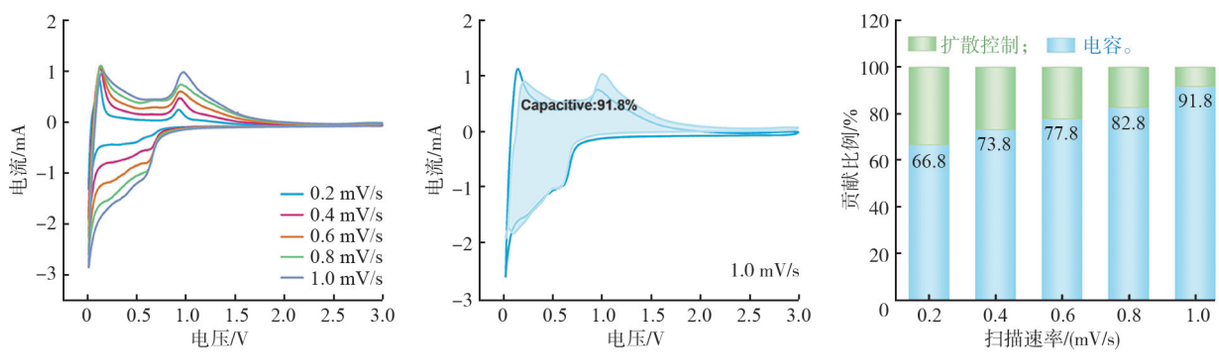
化，表明酸化处理后碳材料的电荷转移能力增强，使得电荷在材料内部和表面的传输都更加顺畅[30]，因此电荷转移电阻最小。同时，H-Zn/S-HC-1050 材料在 EIS 曲线的低频区域呈现出一条斜率最大的直线，这一特征说明其 Na^+ 离子的扩散电阻是最小的。

为了进一步探究 H-Zn/S-HC-1050 材料的反应动力学行为，研究了其在 0.2～1.0 mV/s 不同扫描速率下的电流-电压(CV)曲线。如图 12 a)所示，CV 曲线的轮廓随着扫描速率的增加而逐渐扩展，这揭示了多种反应过程的存在，包括扩散行为和电容行为等现象[31]。在电化学测试中能够清晰地观察到氧化还原峰的出现，主要是在低扫描速率下，Na^+ 离子能够充分渗透到活性材料的内部结构中并充分接触，在充放电循环中能够发生更多的氧化还原反应。扩散行为与电容行为之比可由式(3)得到。

$$i = K_1 v + K_2 v^{\frac{1}{2}}, \tag{3}$$

式中：$K_1 v$ 表示电容行为的贡献；$K_2 v^{\frac{1}{2}}$ 表示扩散行为的贡献。

图 12 b)为 1.0 mV/s 时 H-Zn/S-HC-1050 材料的电容控制所占百分比。图中阴影部分为电容行为，占总容量的 91.8%，这表明 H-Zn/S-HC-1050 材料具有优异的电化学性能主要是电容行为的贡献。改性后的 H-Zn/S-HC-1050 材料具有丰富的缺陷与孔隙，从而为 Na^+ 的扩散和储存提供了路径，有效的电容行为大大提高了 H-Zn/S-HC-1050 材料的倍率能力。图 12 c)总结了 H-Zn/S-HC-1050 电极材料在不同 CV 扫描速率下的电容-扩散行为占比结果，虽然 HC 比表面积较小，但内部存在大量的微孔和缺陷，这些缺陷可以作为电荷的存储场所。因此在 CV 测试中，当扫描速率较快时，电荷主要在这些缺陷中进行快速的吸附和脱附，表现出电容性的电荷存储行为。该半电池体系中随着扫描速率的增加，电容控制的占比逐渐增加[32]，从而进一步证实了 H-Zn/S-HC-1050 电极材料的 Na^+ 储存是电容控制过程。



a）CV曲线　　b）电容贡献的CV曲线　　b）电容行为与扩散行为之比

图 12　H-Zn/S-HC-1050 在不同扫描速率下的 CV 曲线、扫描速率为 1.0 mV/s 时 H-Zn/S-HC-1050 电容贡献的 CV 曲线和不同扫描速率下 H-Zn/S-HC-1050 电容行为与扩散行为之比

Fig. 12　CV curves of H-Zn/S-HC-1050 at different scan rates, CV curve of capacitive contribution of H-Zn/S-HC-1050 at the scan rate of 1.0 mV/s, and the ratio of capacitive behavior to diffusion behavior of H-Zn/S-HC-1050 at different scan rates

3 结 语

本文聚焦高效储钠性能的碳电极材料，以天冬氨酸作为初始碳源制备硬碳材料，并借助 Zn/S 共掺杂以及温度调控、酸化处理等，功能化调控碳材料的微观结构，以同时实现碳基质丰富的纳米级孔隙和适度的结构缺陷，进而促进电解质离子高效传输和碳晶格 Zn、S 杂原子的有效掺杂，实现二者协同提升材料的倍率性能和循环稳定性。结果显示，改性 H-Zn/S-HC-1050 碳材料经优化碳化程度、减少杂质附着，充分发挥出 Zn/S 共掺杂的协同效应，使其在 50 mA/g 电流密度下可逆放电比容量达到 276.26 mA·h/g，显著提升 Na^+ 电池的比容量、倍率性能、循环稳定性等。这有利于增强钠离子电池的市场竞争力，同时也为高性能硬碳材料的开发提供了新的思路和方法。未来拟对杂原子在硬碳掺杂中的均一性以及碳源的选择等进行深入研究。

参考文献/References：

[1] CHE Haiying，CHEN Suli，XIE Yingying，et al. Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science，2017，10(5)：1075-1101.

[2] 袁博，郭进，孔祥辉，等. 钠离子电池碳负极材料的研究进展[J]. 现代工业经济和信息化，2025，15(2)：24-26.
YUAN Bo，GUO Jin，KONG Xianghui，et al. Research progress on carbon anode materials for sodium-ion batteries[J]. Modern Industrial Economy and Informationization，2025，15(2)：24-26.

[3] DOU Xinwei，HASA I，SAUREL D，et al. Hard carbons for sodium-ion batteries：Structure，analysis，sustainability，and electrochemistry [J]. Materials Today，2019，23：87-104.

[4] SONG Wenjun，TANG Yakun，LIU Jingmei，et al. Mild pretreatment synthesis of coal-based phosphorus-doped hard carbon with extended plateau capacity as anodes for sodium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds，2023. DOI：10.1016/j.jallcom.2023.169384.

[5] LI Yuqi，VASILEIADIS A，ZHOU Quan，et al. Origin of fast charging in hard carbon anodes[J]. Nature Energy，2024，9：134-142.

[6] 余雁，贺杰，于改改，等. 钠离子电池硬碳负极闭孔结构与平台容量的研究进展[J]. 电池工业，2024，28(6)：352-357.
YU Yan，HE Jie，YU Gaigai，et al. Research progress on closed pore structure and plateau capacity of hard carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. Chinese Battery Industry，2024，28(6)：352-357.

[7] 常永刚，张晋豪，解炜，等. 钠离子电池硬碳负极容量提升策略研究进展[J]. 储能科学与技术，2025，14(2)：544-554.
CHANG Yonggang，ZHANG Jinhao，XIE Wei，et al. Research progress on capacity enhancement strategies of hard carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology，2025，14(2)：544-554.

[8] LU Bin，LIN Chengjun，XIONG Haiji，et al. Hard-carbon negative electrodes from biomasses for sodium-ion batteries[J]. Molecules，2023. DOI：10.3390/molecules28104027.

[9] JIN Qianzheng，WANG Kangli，FENG Pingyuan，et al. Surface-dominated storage of heteroatoms-doping hard carbon for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials，2020，27：43-50.

[10] WU Sheng，PENG Handong，XU Junling，et al. Nitrogen/phosphorus co-doped ultramicropores hard carbon spheres for rapid sodium storage[J]. Carbon，2024. DOI：10.1016/j.carbon.2023.118756.

[11] CHEN Chen，YAN Dong，von LIM Y，et al. Flame-assisted ultrafast synthesis of functionalized carbon nanosheets for high-performance sodium storage[J]. Carbon Energy，2024. DOI：10.1002/cey2.482.

[12] QIU Chuang，LI Ang，QIU Daping，et al. One-step construction of closed pores enabling high plateau capacity hard carbon anodes for sodium-ion batteries：Closed-pore formation and energy storage mechanisms[J]. ACS Nano，2024，18(18)：11941-11954.

[13] TANG Zheng，ZHOU Siyu，WU Pengfei，et al. Engineering surface oxygenated functionalities on commercial hard carbon toward superior sodium storage[J]. Chemical Engineering Journal，2022. DOI：10.1016/j.cej.2022.1358999.

[14] ZHAO Lei，YIN Jian，LIN Jinxin，et al. Highly stable ZnS anodes for sodium-ion batteries enabled by structure and electrolyte engineering [J]. ACS Nano，2024，18(4)：3763-3774.

[15] DONG Ruiqi，WU Feng，BAI Ying，et al. Tailoring defects in hard carbon anode towards enhanced Na storage performance[J]. Energy Material Advances，2022. DOI：10.34133/2022/9896218.

[16] LI Xu，LI Baohua，HE Yanbing，et al. A review of graphynes：Properties，applications and synthesis[J]. New Carbon Materials，2020，35(6)：619-629.

[17] CHAYAMBUKA K，MULDER G，DANILOV D L，et al. Sodium-ion battery materials and electrochemical properties reviewed[J]. Advanced Energy Materials，2018. DOI：10.1002/aenm.201800079.

[18] MA Zihui，YANG Tao，SONG Yan，et al. Preparation of nitrogen doped hyper-crosslinked polymer-based hard carbon for high performance Li^+/Na^+ battery anode[J]. Journal of Colloid and Interface Science，2024，661：436-449.

[19] HE Hanna，HE Jun，YU Huaibo，et al. Dual-interfering chemistry for soft-hard carbon translation toward fast and durable sodium storage [J]. Advanced Energy Materials，2023. DOI：10.1002/aenm.202300357.

[20] WANG Zhen，LIU Baolin，XIE Jing，et al. Phosphorus/sulfur co-doped hard carbon with a well-designed porous bowl-like structure and enhanced initial coulombic efficiency for high-performance sodium storage[J]. Journal of Alloys and Compounds，2022. DOI：10.1016/j.jallcom.2022.164979.

[21] RAJAGOPALAN R，TANG Yougen，JIA Chuankun，et al. Understanding the sodium storage mechanisms of organic electrodes in sodium ion batteries：Issues and solutions[J]. Energy & Environmental Science，2020，13(6)：1568-1592.

[22] SUN Ning，QIU Jieshan，XU Bin. Understanding of sodium storage mechanism in hard carbons：Ongoing development under debate[J]. Advanced Energy Materials，2022. DOI：10.1002/aenm.202200715.

[23] CHEN Xiaoyang，TIAN Jiyu，LI Peng，et al. An overall understanding of sodium storage behaviors in hard carbons by an "adsorption-intercalation/filling" hybrid mechanism[J]. Advanced Energy Materials，2022. DOI：10.1002/aenm.202200886.

[24] WU Sheng，PENG Handong，HUANG Le，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.

[25] ZHENG Zhi，HU Sijiang，YIN Wenji，et al. CO_2-etching creates abundant closed pores in hard carbon for high-plateau-capacity sodium storage[J]. Advanced Energy Materials，2024. DOI：10.1002/aenm.202303064.

[26] WANG Zhaohua，FENG Xin，BAI Ying，et al. Probing the energy storage mechanism of quasi-metallic Na in hard carbon for sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials，2021. DOI：10.1002/aenm.202003854.

[27] LI Yunming，HU Yongsheng，TITIRICI M M，et al. Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials，2016. DOI：10.1002/aenm.201600659.

[28] ALVIN S，CHANDRA C，KIM J. Extended plateau capacity of phosphorus-doped hard carbon used as an anode in Na- and K-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal，2020. DOI：10.1016/j.cej.2019.123576.

[29] DEY S C，WORFOLK B，LOWER L，et al. Phenolic resin derived hard carbon anode for sodium-ion batteries：A review[J]. ACS Energy Letters，2024，9(6)：2590-2614.

[30] LI Zhifei，BOMMIER C，CHONG Zhisen，et al. Mechanism of Na-ion storage in hard carbon anodes revealed by heteroatom doping[J]. Advanced Energy Materials，2017. DOI：10.1002/aenm.201602894.

[31] LI Jiabao，HAO Jingjing，YUAN Quan，et al. The effect of salt anion in ether-based electrolyte for electrochemical performance of sodium-ion batteries：A case study of hard carbon[J]. Carbon Energy，2024. DOI：10.1002/cey2.518.

[32] YIN Xiuping，WANG Zhaomin，LIU Yang，et al. Insight into the influence of ether and ester electrolytes on the sodium-ion transportation kinetics for hard carbon[J]. Nano Research，2023，16(8)：10922-10930.