

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

分子填充策略调控木质素基硬碳封闭孔结构提升钠离子存储性能

黄智玮¹, 钟磊¹, 马国丽², 杨东杰², 张文礼^{1,3,4,5}, 邱学青^{1,4,5}

(¹ 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006; ² 华南理工大学, 化学与化工学院, 广东 广州, 510641; ³ 广东工业大学 先进制造学院, 广东 揭阳 522000; ⁴ 广东省化学与精细化工实验室揭阳中心, 广东 揭阳 522000; ⁵ 广东工业大学 广东省生态安全与绿色发展卓越基础研究中心, 广东 广州 510006)

摘要: 制备封闭孔结构丰富的硬碳负极利于开发高能量密度钠离子电池。然而, 封闭孔结构的提升通常需要较高的碳化温度。本研究提出一种分子填充策略在低碳化温度下制备封闭孔结构丰富的硬碳材料, 选用木质素热解碳为基底, 茚四甲酸二酐(PTCDA)为客体分子, 通过PTCDA熔融扩散过程填充热解碳的孔隙结构, PTCDA热解产物在微孔壁形成堆叠伪石墨域结构, 促使开放微孔转变为封闭孔, 在1000 °C下形成具有封闭孔结构丰富的填充硬碳。通过调控PTCDA的用量, 填充硬碳的封闭孔体积从0.16 cm³/g提升至0.25 cm³/g, 平均孔径从1.79 nm缩小至1.45 nm。经过优化的填充硬碳负极较木质素基硬碳负极表现了更高的储钠容量和倍率性能, 在0.05 A/g电流密度下容量可达300 mAh/g, 5 A/g的电流密度下仍保留186 mAh/g。该工作为木质素基硬碳封闭孔结构的调控和高性能钠离子电池负极开发提供了简便、高效的途径。

关键词: 木质素; 硬碳; 钠离子电池; 封闭孔; 负极

中图分类号: TK6; TM911.3

文献标志码: AA

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-10

Molecular Filling Engineering-Tailored Closed Pore Formation in Lignin-Derived Hard Carbon for Enhanced Sodium-Ion Storage Performance

HUANG Zhiwei¹, ZHONG Lei¹, MA Guoli², YANG Dongjie², ZHANG Wenli^{1,3,4,5}, QIU Xueqing^{1,4,5}

(¹ School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; ² School of Chemical and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China; ³ School of Advanced Manufacturing, Guangdong University of Technology, Jieyang 522000, Guangdong, China; ⁴ Jieyang Center, Guangdong Provincial Laboratory of Chemistry and Fine Chemicals, Jieyang 522000, Guangdong, China; ⁵ Guangdong Provincial Excellent Basic Research Center for Ecological Security and Green Development, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

Abstract: The fabrication of hard carbon anodes with abundant closed pore structures is beneficial for the development of high-energy-density sodium-ion batteries. However, the design of such closed pore structures typically necessitates higher carbonization temperatures. In this study, we propose a molecular filling strategy to synthesize hard carbon materials with rich closed pore structures at low carbonization temperatures. Lignin pyrolytic

收稿日期: 2026-05-25 修回日期: 2026-06-13

通信作者: 张文礼(1988—), 博士, 教授, wlzhang@gdut.edu.cn; 邱学青(1965—), 博士, 教授, cexqqiu@scut.edu.cn

第一作者: 黄智玮(2002—), 男, 硕士研究生, zhiwei Huang2002@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(U23A6005, 22478083); 广东省重点领域研发计划(2020B1111380002); 上海交通大学绍兴新能源与分子工程研究院开放基金(JDSX2023002)

引用本文: 黄智玮, 钟磊, 马国丽, 杨东杰, 张文礼, 邱学青. 分子填充策略调控木质素基硬碳封闭孔结构提升钠离子存储性能[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1–10

Citation: HUANG Zhiwei, ZHONG Lei, MA Guoli, YANG Dongjie, ZHANG Wenli, QIU Xueqing. Molecular Filling Engineering-Tailored Closed Pore Formation in Lignin-Derived Hard Carbon for Enhanced Sodium-Ion Storage Performance[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1–10

carbon serves as the substrate, while perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) acts as the guest molecule to fill the pores of the pyrolytic carbon through the melting and diffusion process of PTCDA. The pyrolysis product of PTCDA forms a stacked pseudo-graphitic domain structure on the micropore walls, facilitating the conversion of open micropores into closed pores, and resulting in the formation of filled hard carbon with abundant closed pore structures at 1000 °C. By adjusting the amount of PTCDA, the closed pore volume of the filled hard carbon increases from 0.16 cm³ g⁻¹ to 0.25 cm³ g⁻¹, while the pore size decreases from 1.79 nm to 1.45 nm. The optimized filled hard carbon anode exhibits superior sodium storage capacity and rate performance compared to the lignin-based hard carbon anode, achieving a capacity of 300 mAh g⁻¹ at 0.05 A g⁻¹ and retaining 186 mAh g⁻¹ at 5 A g⁻¹. This work provides a straightforward and efficient approach for constructing lignin-based hard carbon closed-pore structures and developing high-performance sodium-ion battery anodes.

Keywords: lignin; hard carbon; sodium-ion batteries; closed pore; anode

引 言

电力需求的持续增长,正推动新型电网级规模储能技术的发展。规模储能用于平衡可再生能源间歇性发电与能源需求之间的供需^[1]。钠离子电池较锂离子电池具有更优异的倍率性能、循环稳定性和低温性能,成为当前大规模储能领域的关键技术^[2]。开发高容量、低成本的负极材料是加速钠离子电池商业化的关键途径^[3]。

硬碳是当前钠离子电池的一种商用负极材料,它是由含氧高分子聚合物为原料制备的一种无定形碳材料,具有复杂的微观结构,通常被认为是由堆叠和扭曲的石墨烯层堆积构成。随机取向的伪石墨结构域使硬碳具有缺陷丰富、碳层间距大、封闭孔结构丰富的结构特点^[4]。其中,封闭孔是一种不与材料外表面联通的孔道结构,提供丰富的钠离子存储位点,是提升储钠性能的重要结构^[5]。因此,制备封闭孔结构丰富的硬碳有利于开发高容量的钠离子电池。

硬碳结构的复杂性导致封闭孔结构是难以精准调控的。一方面,传统直接碳化制备的硬碳易形成大量开放微孔与表面缺陷,造成不可逆容量高、首次库伦效率偏低^[6];另一方面,生物质等前驱体本身组分复杂、结构异质性强的特点,碳化过程易导致孔结构与微晶排布不可控^[7]。目前常用的封闭孔构建策略主要包括热解调控法^[8]、模板法^[9]、物理改性法^[10]、分子交联法等^[11]。热解调控法主要通过控制碳化温度和时间,促使伪石墨发育,使开孔收缩为封闭孔,但这会导致封闭孔的孔壁过度致密化,阻碍钠离子扩散;模板法可借助硬模板/软模板造孔后经过高温碳化实现孔道封闭,但存在模板残

留、后处理条件苛刻、成本高以及开孔难以封闭等问题;分子交联法可以通过预氧化、分子聚合等过程丰富前驱体交联结构,但前驱体的交联程度和硬炭的封闭孔结构难以精准调控,且该策略通常引入大量缺陷,可逆比容量低^[12-13]。上述策略通常需要在高温碳化(>1300~1600 °C)条件下进行,石墨微晶的随机重排会导致封闭孔尺寸呈现宽分布特征,这使得大的封闭孔无法高效存储钠离子。然而,低温碳化常常会以牺牲封闭孔结构为代价,制约储钠的总容量和低电位平台容量提升。因此,如何通过低温碳化过程调控封闭孔成为当前亟需解决的技术难题。

分子填孔策略逐渐被用于精细调控硬炭的封闭孔结构。其中,化学气相沉积(CVD)以气体小分子为填充分子,在相对温和碳化温度下实现开放孔的填堵、构建封闭孔结构^[14]。Chen等^[15]采用CVD策略,以甲烷、甲苯等为碳源,在多孔裂解碳基底上调控制沉积,封闭开放孔结构。该工艺将多孔裂解碳的高比表面积(约100 m²/g)显著降低至约2 m²/g,并使其孔隙由氮气可及的开孔转变为封闭结构。优化后的材料在钠离子电池中展现出325 mAh/g的高可逆容量;Zhang等^[16]以商业多孔碳为基底,酚醛树脂的热解气为碳源,构建具有封闭孔结构的碳材料。在800 °C的沉积温度下,热解气中的碳源分子在多孔碳的开放孔隙内部及入口处分解并沉积,形成致密的碳层,从而将高孔隙率的开放孔结构有效地转化为低孔隙率的封闭孔结构。硬炭材料的比表面积从初始的约1500 m²/g显著降低至约4.5 m²/g,并促进了封闭孔的形成,为钠离子提供了高效的存储空间。优化后的硬炭材料在钠离子电池中展现出325 mAh/g的优异可逆容量。Yang等^[17]通过多步协

同调控策略,成功构建富含封闭孔和短程有序石墨烯纳米畴的硬碳结构。该策略利用 CO_2 刻蚀在硬碳骨架上创造丰富的开放孔隙,通过预热处理促使部分开放孔隙收缩与重组,最终采用CVD工艺,在优化的温度下使甲烷热解产生的碳源在多孔表面及孔隙内部沉积。使开放的微孔封闭,形成额外的、利于钠离子存储的封闭孔结构,且沉积的石墨化碳层构建优化的离子传输网络。优化后的硬碳样品实现了高达420 mAh/g的可逆容量,平台容量占比达到82%。但CVD方法仍存在明显短板,例如依赖气相前驱体、设备要求高、包覆均匀性差、深层孔道调控难度大、工艺可控性不足,难以满足绿色、低成本、规模化的制备需求。因此,现有封闭孔构建策略普遍难以兼顾温和碳化、高效调控、绿色低成本与结构均匀性^[18]。因此,发展非气体分子填充法来调控硬碳封闭孔,有望突破现有技术瓶颈,为高性能硬碳负极的制备提供一条更可行的新路径。

木质素具有丰富的芳香环结构和含氧官能团,低温热解时可以形成多孔且稳定的碳骨架^[19]。基于此,本研究以木质素基热解碳为碳框架、茚四甲酸二酐(PTCDA)为填充分子,采用熔融填充策略,实现木质素基硬碳孔结构的定向调控,制备出高封闭孔含量的填充硬碳材料。与纯木质素基硬碳相比,填充硬碳的开放孔显著减少,且闭孔体积从0.16 cm^3/g 提升至0.25 cm^3/g ,孔径从1.79 nm优化至1.45 nm。填充硬碳较木质素基硬碳的储钠平台容量从114 mAh/g提升到155 mAh/g(0.05 A/g),在5 A/g电流密度下的容量从51 mAh/g提升到186 mAh/g,在0.1 A/g电流密度下循环100次的容量保持率从84%提升到98%。本研究为低温碳化设计高性能的钠离子电池硬碳负极提供了新思路与方法。

1 实验材料和方法

1.1 材料

木质素,山东龙力生物科技股份有限公司;茚四甲酸二酐(PTCDA),上海麦克林生化科技有限公司;聚偏二氟乙烯(PVDF),科路德化工科技(上海)有限公司;玻璃纤维隔膜,Whatman公司;金属钠片,科路德科技有限公司;导电碳黑(Super P),科路德科技有限公司;N-甲基吡咯烷酮,科路德科技有限公司。

1.2 PLHC的制备

将木质素装入石墨舟内,并置于管式炉中进行热解,氮气氛围下以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至600 $^{\circ}\text{C}$,保温2 h后得到木质素基热解碳(LHC)。将LHC摆震球磨10 min,与一定质量比的PTCDA在玛瑙研钵中均匀研磨混合,随后向体系中滴加少量NMP并继续充分混合研磨,将得到的样品置于105 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中,干燥后得到红棕色粉末。对应不同的质量比(PTCDA:LHC=1:1、1:5、1:8、1:10),分别将样品命名为PLHC-1/1, PLHC-1/5, PLHC-1/8, PLHC-1/10。

将上述样品放入管式炉中,在氮气氛围下,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至1000 $^{\circ}\text{C}$,碳化2 h,所得样品用PLHC-1/ x -1000(x 表示PTCDA与LHC的质量比, $x=1、5、8、10$,依次对应PLHC-1/1-1000, PLHC-1/5-1000, PLHC-1/8-1000, PLHC-1/10-1000, PLHC-1000指代PLHC-1/8-1000)。为了比较,将LHC和PTCDA直接在1000 $^{\circ}\text{C}$ 下进行碳化,所得样品分别用LHC-1000、PC-1000表示。

1.3 样品结构表征

采用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8-ADVANCE)对样品的晶体结构进行表征,测试采用Cu K α 辐射源($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)。使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, IS50R, Thermo Fisher Scientific)对样品的官能团进行分析。通过场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8220, Hitachi)和场发射透射电子显微镜(TEM, Talos F200S, FEI, Thermo Fisher Scientific)观察样品的表面形貌与微观结构。利用拉曼光谱仪(Horiba LabRAM HR Evolution, HORIBA Jobin Yvon)在532 nm激发波长下对硬碳材料的缺陷信息进行表征。采用X射线光电子能谱仪(XPS, 250Xi, Thermo Fisher Scientific)分析样品表面的化学组成与元素价态。使用ASAP 2460型氮气吸附-脱附分析仪(Micrometrics)及小角X射线散射仪(SAXS, BL19U2)对样品的孔结构特性进行表征。

1.4 电极片制备及电池的组装

按8:1:1的质量比称取碳材料、导电碳黑、黏剂溶液于5 mL样品瓶中,室温下搅拌12 h。将搅拌均匀的浆料涂覆在铜箔上,80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥12 h,冷却至室温后裁剪成12 mm的圆形电极片,电极片的活性物质负载量在0.8–1.5 mg/cm^2 。以金属钠为对电极,使用玻璃纤维隔膜,硬碳材料

为工作电极,以1M NaPF_6 的乙二醇二甲醚

(DME)为电解液,组装成纽扣电池。

1.5 电化学性能测试

在 CT-4008 T-5V20mA-164 Neware 电池测试系统(中国深圳 Neware)上进行恒电流充放电(GCD)性能曲线和循环性能测试。使用 VMP-3e 电化学工作站(VMP3E, Bio Logic, 法国)进行循环伏安法和电化学阻抗法光谱(EIS)测试。

2 实验结果与讨论

2.1 分子填充木质素基热解碳

先前研究证实,木质素低温热解碳含有丰富的微孔结构,可以作为理想的多孔碳框架^[20]。PTCDA分子以稠合芳环为主,且在接近 400 °C 下发生熔融并渗入多孔碳的孔隙,可通过 π - π 堆积效应而吸附到碳材料的孔壁上。在碳化时 PTCDA 衍生碳在孔壁上生长、重排,实现孔隙的封堵,构筑封闭孔结构。

为追踪 PTCDA 进入木质素衍生多孔碳的过程,利用 XRD 检测样品在室温至 600 °C 期间的晶体结构变化(图 2a-c)。木质素基热解硬碳表现出典型的无定形碳特征。PC 由于其有序分子堆积,在 $2\theta = 9.0^\circ$ 、 12.7° 、 25.2° 和 27.7° 处出现尖锐的衍射峰,随着碳化温度的升高,PTCDA 的特征峰逐渐减弱,最终表现出无定形碳特征^[21],这表明 PTCDA 在接近 600 °C 时发生了分解和碳化。与 LHC 和 PC 相比,PLHC-1/8 表现出两种前驱体的协同碳化。在 25-300 °C 之间,PLHC-1/8 既保留无定形碳的凸出峰,又保留 PTCDA 的尖锐结晶峰,表明木质素的非晶结构和 PTCDA 的晶体结构同时存在于复合前驱体中。从 400 °C 到 500 °C,PTCDA 的尖锐结晶峰逐渐消失,早于 PTCDA 的 600 °C 热解温度,这可能是由于 PTCDA 填充到堆叠的碳层中。在 600 °C 时,PLHC 出现一个较宽的无定形碳凸出峰,峰形与 LHC 类似,表明复合前驱体已完全热解,形成均匀的非晶态碳结构。根据傅里叶变换红外光谱(FTIR)(图 1e),纯 PTCDA 在 1700 cm^{-1} (酸酐 C=O 伸缩振动)、 $1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$ (萘环骨架振动)及 $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ (酸酐 C-O-C 伸缩与芳香 C-H 面内弯曲振动)处呈现一系列特征吸收峰^[22]。经 500 °C 热解后,PTCDA-500 中上述特征峰显著减弱并宽化,表明 PTCDA 发生热解并向无定形碳转化。LHC-500 的含氧官能团特征峰基本消失,表明木质素多孔碳在

500 °C 下已发生深度热解。值得注意的是,PLHC-500 的光谱中未发现关于 PTCDA 酸酐特征峰,其芳香碳骨架相关信号又较 LHC-500 显著增强且宽化,这可能是因为 PTCDA 熔融后主要进入木质素衍生碳的碳层结构中,而非碳层的表面包覆^[23]。Brunauer-Emmett-Teller (BET) 测试揭示 PC-500、LHC-500 和 PLHC-500 样品的比表面积和孔结构特征。图 1(f)、(g) 分别为 LHC-500、PC-500、PLHC-500 的氮气吸/脱附曲线和孔径分布,LHC-500 呈现典型的 I 型等温线,在低相对压力区($P/P_0 < 0.1$),发生明显吸附,表明 LHC-500 具有丰富的微孔结构以及较高的比表面积与孔体积。

PC-500 和 PLHC-500 的氮气吸附量较 LHC-500 低,无明显的孔分布峰。LHC-500、PC-500 和 PLHC-500 的比表面积分别为 292.1、12.3、4.5 m^2/g ,对应的孔体积分别为 0.15、0.02、0.01 cm^3/g 。PLHC-500 的比表面积与氮气分子能探测的孔体积显著降低,说明 PTCDA 成功进入木质素基热解碳的孔道中。上述结果表明,PTCDA 通过熔融渗透进入多孔碳的孔道,在孔壁位置发生吸附并随后发生共热解,对木质素基热解碳的开放孔道进行了填充,有助于后续碳化中封闭孔的形成。

2.2 填充硬碳的结构特征

LHC-1000、PC-1000 和 PLHC-1000 样品的扫描电镜图像如图 2(a-c) 所示,LHC-1000 呈现出不规则的块状颗粒形貌;PC-1000 呈现出针状的堆积结构;PLHC-1000 则呈现出与 LHC-1000 类似的块状形貌,无明显的相分离,说明 PTCDA 在碳化过程中充分地 LHC 融合并均匀碳化。通过 TEM 测试进一步揭示碳材料的微观结构,如图 2(d-f),LHC-1000 呈现典型的硬碳特征,碳层排列无序;PC-1000 则表现出明显的局部石墨化条纹;PLHC-1000 在呈现出硬碳的无序特征的和明显的纳米封闭孔结构,进一步印证 PTCDA 在熔融填充多孔碳后,在碳化过程中形成更多的封闭孔结构,为 Na^+ 的存储提供更多的位点。

通过 XRD 对 LHC-1000、PC-1000 和 PLHC-1000 样品的微观晶体结构进行表征。图 3(a) 可以看出所有样品在 2θ 为 23° 和 43° 附近有两个明显的特征峰,分别对应于石墨微晶的(002)晶面和(100)晶面^[24],PLHC-1000 的峰位($2\theta \approx 22.4^\circ$)有最大的层间距($d_{002} \approx 0.397\text{ nm}$),大于 LHC-1000($d_{002} \approx 0.394\text{ nm}$)和 PC-1000($d_{002} \approx 0.365\text{ nm}$),说明 PTCDA 的引

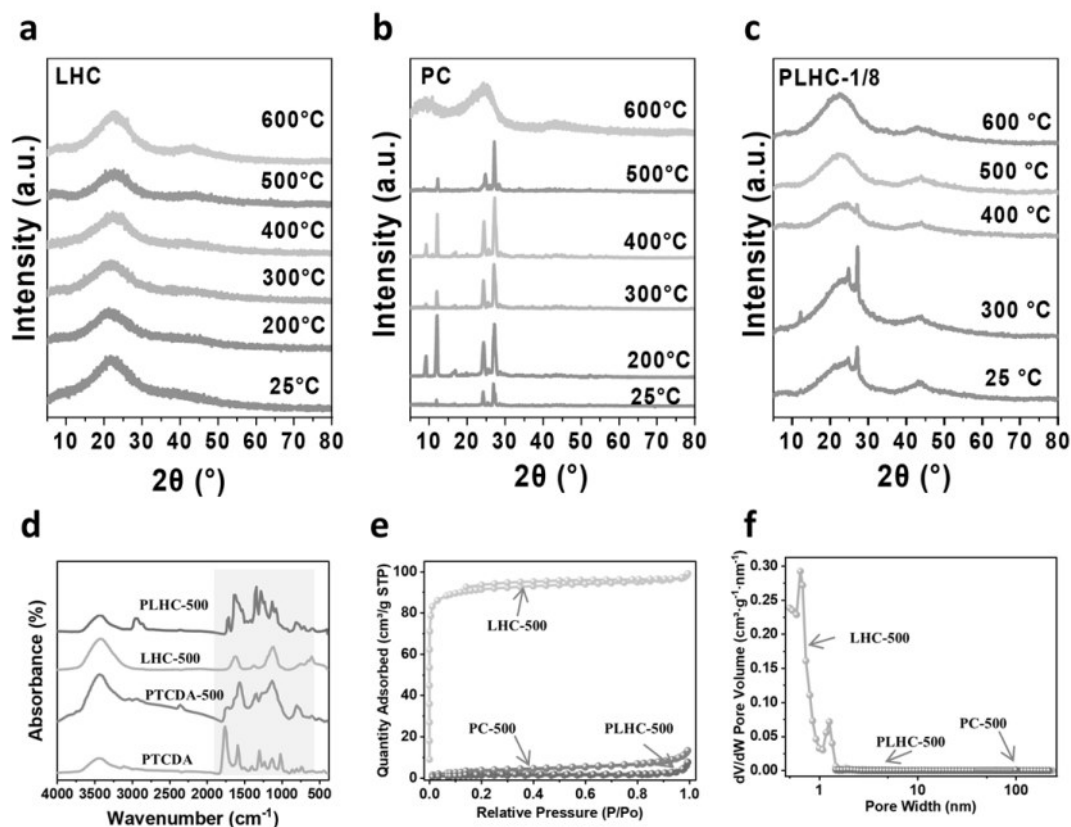


图1 (a)LHC, (b)PC 和(c)PLHC 在 25~600 °C 的 XRD 图谱, (d)FTIR 图谱, (e)N₂ 吸附-解吸等温曲线, (f) 相应的孔径分布。

Figure 1 XRD patterns of (a) LHC, (b) PC and (c) PLHC from 25 °C to 600 °C,

注:(d) FTIR patterns, (e) N₂ adsorption-desorption isothermal curves, (f) the corresponding pore size distributions.

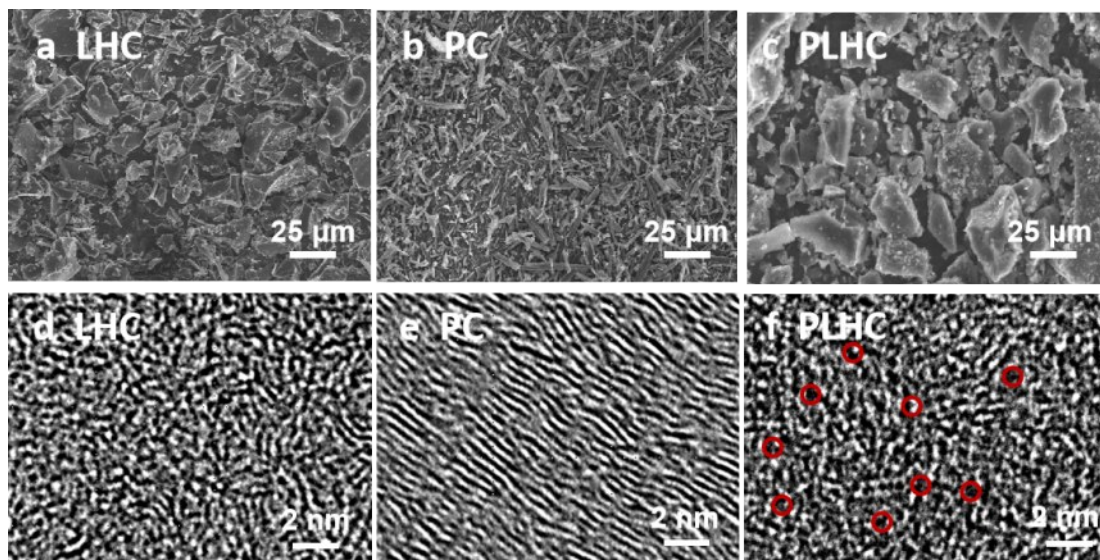


图2 (a)LHC-1000, (b)PC1000, (c)PLHC-1000 的 SEM 图像, (d-f)TEM 图像。

Figure 2 SEM images of (a) LHC-1000, (b) PC1000, (c) PLHC-1000, (d-f) TEM images.

入扩大了硬碳的碳层间距。氮气吸脱附等温线(图 3b-c)表明, LHC-1000 具有发达的微孔结构, 比表面积和孔体积显著, 比表面积为 117.95 m²/g, 孔体积为 0.055 cm³/g; PLHC-1000 的氮气吸附量极低, 几乎

无开放孔信号, 比表面积为 1.08 m²/g, 孔体积为 0.008 cm³/g, 这可能是由于 PTCDA 衍生碳成功进入木质素基热解碳的孔道, 使得填充硬碳中形成更多封闭孔。

Raman 光谱(图 3d)显示,所有 HC 样品在 1350 cm^{-1} 处均呈现宽泛的缺陷峰(D 带),在 1600 cm^{-1} 处呈现石墨峰(G 带)^[25]。经洛伦兹峰拟合后,可识别出四个特征谱带: 1240 cm^{-1} (D₁带)、 1350 cm^{-1} (D 带)、 1500 cm^{-1} (D₂带)和 1600 cm^{-1} (G 带)^[26]。PLHC-1000 的 I_D/I_G 值为 1.12,低于 LHC-1000 的 1.18,表明封闭孔的构建使 PLHC-1000 的缺陷密度有所降低,结构有序度提升。

通过 XPS 测试分析(图 3e-f)硬碳样品的表面官能团。宽谱表明 PLHC-1000 的表面氧含量(16.1%)高于 LHC-1000 的 13.1%;高分辨 O 1s 谱可以拟合成 OI 型峰(533.7 eV ; -COOH, -COOR), OII 型峰(532.2 eV ; C-OH, -C-O-C-)以及 OIII 型峰(531.1 eV ; C=O), PLHC-1000 样品的 OIII 型峰的占比较高,达到 14.2%,而 LHC-1000 样品的 OIII 型峰仅占比 5.3%,说明 PTCDA 的引入带来更多的羰基官能团^[27]。上述结果表明 PTCDA 的引入成功优化硬碳材料的表面化学环境,实现硬碳样品的表面含氧量的增加,生成更多有利于稳定 SEI 形成的羰基官能团。

如图 3(g),所有硬碳样品的 SAXS 曲线在 $0.1\sim 1\text{ \AA}^{-1}$ 范围均表现出肩峰,表明三种硬碳材料中含有较丰富的孔结构。PLHC-1000 较 PC-1000 表现出较高的肩峰强度。LHC-1000 和 PLHC-1000 的肩峰强度相近,但是 LHC-1000 具有更多的开放微孔结构(图 3b-c)。因此,这可以表明 PLHC-1000 具有更丰富的纳米孔结构和更大的孔体积。另外,相较于 LHC-1000, PLHC-1000 的肩峰位置对应的 Q 值更小,表明 PLHC-1000 有更小的封闭孔。这可能是因为 PTCDA 的引入对开放孔隙进行填充,抑制木质素基硬碳中过大孔隙的形成。

图 3h 统计了三种材料的封闭孔体积与封闭孔直径,相比于 LHC-1000, PLHC-1000 的封闭孔体积从 $0.16\text{ cm}^3/\text{g}$ 提升到 $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$,提升约 56%,与此同时,封闭孔平均孔径从 1.79 nm 缩小到 1.45 nm ,这表明 PLHC-1000 比 LHC-1000 有更多的封闭孔(图 3i)。这可归因于 PTCDA 成功填充木质素热解碳的孔道,促使类石墨结构域转化为伪石墨结构域,从而在碳骨架中形成更多封闭孔隙。大层间距的伪石墨结构域利于促进钠离子在碳层间的快速扩散^[28]。

2.3 填充硬碳的电化学性能

如图 4(a)所示, LHC-1000、PC-1000 和 PLHC-

1000 在 0.05 A/g 电流密度下具有 216 mAh/g 、 135 mAh/g 、 300 mAh/g 的可逆储钠容量。图 4(b)展示 LHC-1000 与 PLHC-1/x-1000 样品的比容量贡献统计图。LHC-1000 的低电位平台容量为 114 mAh/g ,高电位斜坡容量为 103 mAh/g 。与之相比, PLHC-1/8-1000 的平台容量为 155 mAh/g ,斜坡容量为 145 mAh/g 。随着 PTCDA 的引入,硬碳的斜坡容量和平台容量得到提升,这主要源于 PTCDA 热解过程中带来的氧官能团以及熔融填充带来的更大的封闭孔体积,平台容量的提升源于封闭孔数量增加促进 Na^+ 孔内填充,斜坡容量的提升源于层间距扩大与羰基位点协同作用^[29-30]。另一方面,占比更多的羰基官能团能通过表面功能重构,在醚基电解液中与盐形成高度稳定的 SEI 膜,从而表现出更优的首次库伦效率^[31],随着 PTCDA 与 LHC 的质量占比超过 1:8, PLHC-1/x-1000 的平台容量逐渐下降,首次库伦效率也逐渐下降,说明过多地引入 PTCDA 会导致孔结构的过度封闭以及缺陷的过度增加。

图 4(c-d)展示 PLHC-1000、LHC-1000 和 PC-1000 样品的倍率性能图。PLHC-1000、LHC-1000 和 PC-1000 样品的首次库伦效率分别为 67.5%, 50.8%, 50.1%。PLHC-1000 表现出最优的倍率性能,在 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5 A/g 电流密度下的可逆比容量分别为 300、282、268、249、234、217、186 mAh/g ,而且当电流密度恢复到 0.05 A/g 时, PLHC-1000 的比容量可以回到 294 mAh/g ,表现出良好的稳定性。同时 PC-1000 因其石墨微晶结构和较小的层间距展示出优异的倍率性能但比容量较低^[32]。PLHC-1000 较 LHC-1000 具有更加优异的倍率性能,这可能得益于 PLHC-1000 中大的层间距的伪石墨结构可以降低 Na^+ 扩散势垒,且小尺寸的封闭孔结构可以促进快速可逆储钠^[33]。

如图 4(e)所示,在 0.1 A/g 电流密度下测试 PLHC-1000、LHC-1000、PC-1000 的循环性能。PLHC-1000、LHC-1000、PC-1000 在 100 次循环后容量分别保持在 276 mAh/g 、 199 mAh/g 、 113 mAh/g ,容量保持率分别为 98%、93%、84%。当电流密度增加到 1 A/g 时(图 4f),在经过 800 次循环后, PLHC-1000、LHC-1000、PC-1000 具有 195 mAh/g 、 83 mAh/g 、 69 mAh/g ,其中 PLHC-1000 较 LHC-1000 的容量保持率提升了 27%。这可能归因于 PLHC-1000 中大层间距的伪石墨域结构和小封闭孔结构更助于 Na^+ 可逆的嵌入与脱出,从而在长循环测试的反复充

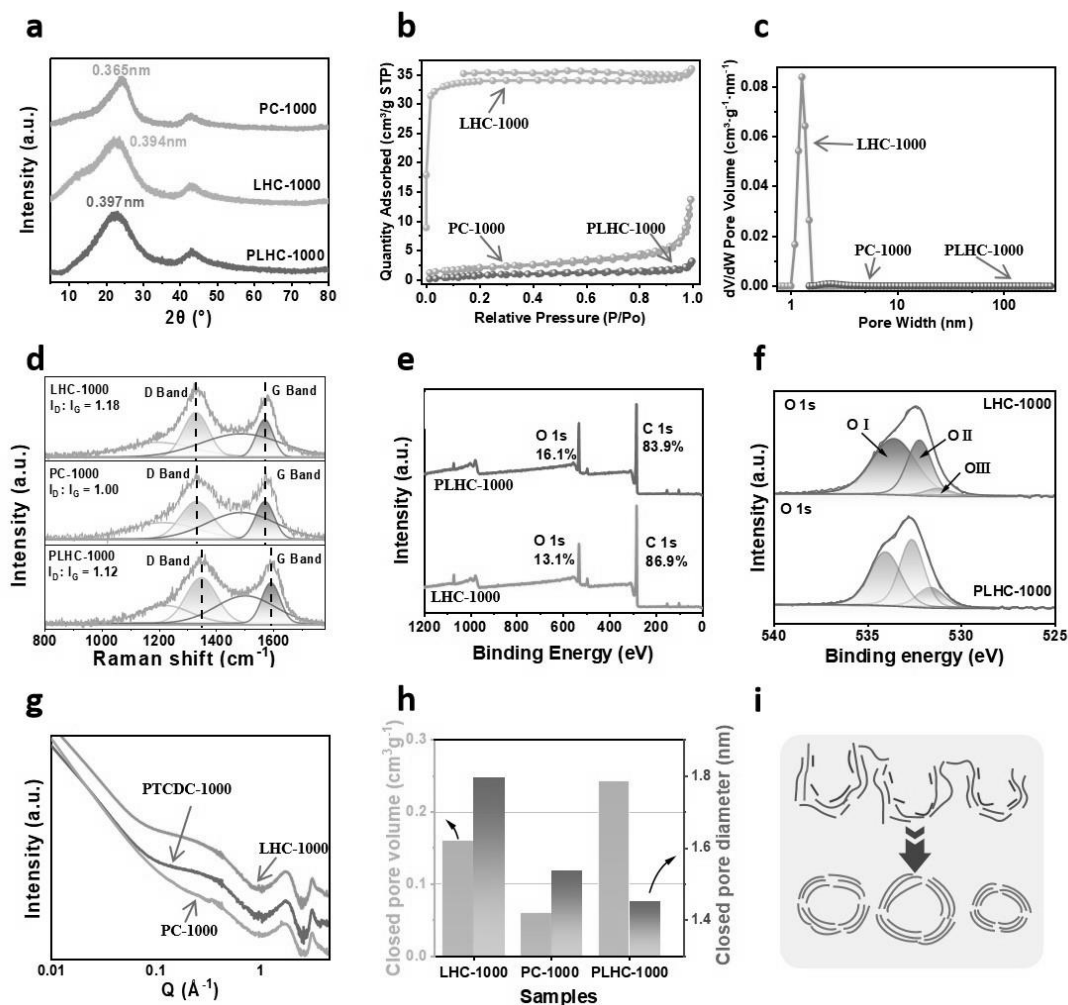


图3 LHC-1000、PLHC-1000和PC-1000的(a)XRD图谱,(b) N_2 吸附-脱附等温曲线,(c)相应的孔径分布,(d)拉曼光谱,(e)XPS测量光谱,(f)O 1s峰的高分辨率分布,(g)SAXS图谱,(h)闭孔体积和闭孔直径,(i)开孔向闭孔转变示意图。

Figure 3 (a) XRD patterns, (b) N_2 adsorption-desorption isothermal curves,

注:(c) the corresponding pore size distributions, (d) Raman spectra, (e) XPS survey spectra, (f) the high resolution of O 1s peak fitting profiles, (g) SAXS pattern of LHC-1000, PLHC-1000 and PC-1000, (h) Closed pore volume and closed pore diameter and (i) Open-to-closed pore transformation.

放电中保留良好的结构稳定性。

2.4 填充硬碳的储钠动力学研究

为了探究孔结构调控对硬碳储钠动力学的影响,对LHC-1000、PC-1000、PLHC-1000进行电化学动力学表征。如图5(a),0.1 mV/s下的CV曲线显示,PLHC-1000较LHC-1000和PC-1000在低电位区表现出更尖锐的氧化还原峰,对应钠离子在硬碳层间及封闭孔中的嵌入与脱嵌过程。如图5(b)所示,通过不同扫描速率(0.1~2 mV/s)的CV曲线,基于氧化峰的峰值电流与扫描速率计算得到 b 值,其中PLHC-1000的 b 值为0.14,低于LHC-1000的0.22,二者表现为典型的扩散控制的动力学过程,而PC-1000的 b 值为0.83,更接近电容控制的动力学过程,硬碳样品的储钠过程中扩散控制的比例更高,

反映出封闭孔主导的储钠机制,与封闭孔增多的结构特征一致^[34]。

如图5(c-e),DRT分析结果证实,LHC-1000在低弛豫时间区域(0.01-1 s)呈现复杂的多峰信号,对应开放微孔诱导的电解液副反应与不稳定SEI演化;PC-1000则表现出随着嵌钠过程持续增强的界面弛豫信号,反映出较差的截面稳定性;相比之下,PLHC-1000在低弛豫时间区的额外峰明显减弱,仅在高电位下出现微弱单峰,对应开放微孔电解液浸润和双电层过程的减少,与电化学测试的结果相照应,低 τ 区弛豫信号说明PTCDA改性木质素基硬碳有效地减少开放微孔,开孔向闭孔的转变能降低界面副反应并形成更稳定的SEI膜,而高 τ 区体相扩散弛豫峰的强度的降低证实了 Na^+ 扩散动力学的

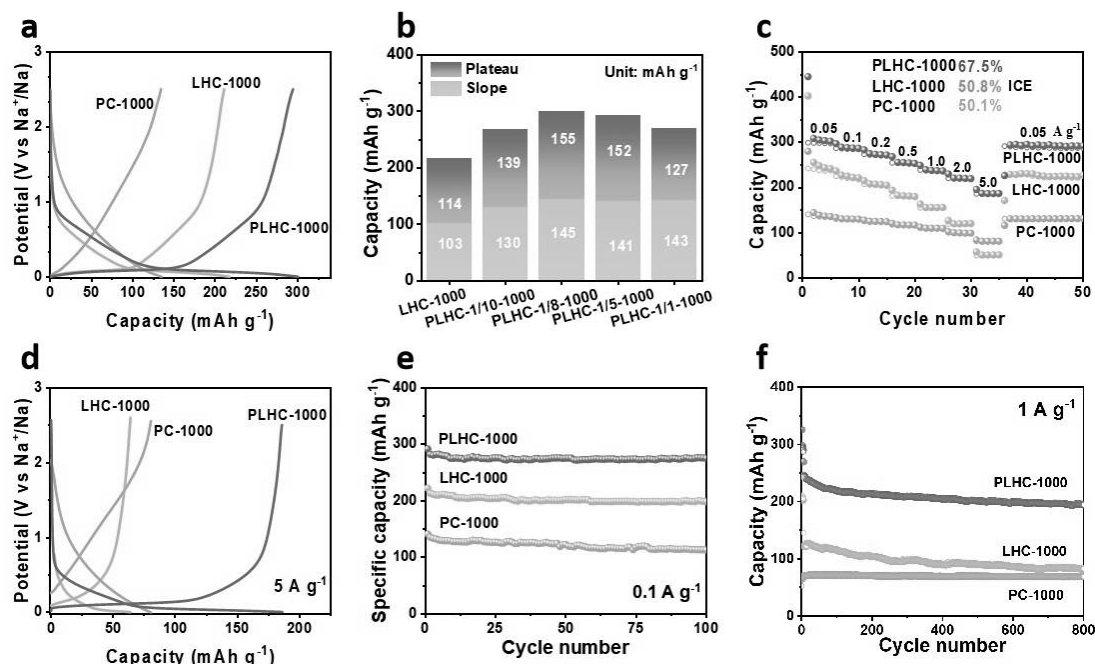


图4 碳材料的电化学表征。(a)第5次循环下的GCD曲线和(b)50 mA/g电流密度下的容量贡献。(c)倍率性能。(d)5 A/g电流下的GCD曲线。

Figure 4 Electrochemical characterization of carbon samples. (a) The 5th GCD curves and (b) Capacity contribution at a current density of 50 mA g⁻¹. (c) Rate capacity performances. (d) 5 A/g GCD curves. (e) Cycling property at 0.1 A g⁻¹. (f) 1 A/g下的长循环性能。

(d) GCD curves at a current of 5 A g⁻¹. (e) Cycling property at 0.1 A g⁻¹. (f) Long-term cycling performance at 1 A g⁻¹.

提升。

使用GITT测试进一步研究硬碳的储钠行为(图5f-g), PLHC-1000负极在放电过程中, 0.42 V以上时, Na⁺扩散系数呈现缓慢上升的趋势, 这可能是由于Na⁺在扩散到接近碳材料表面时, 受到缺陷位点的吸引; 在0.42 V到0.26 V之间, Na⁺扩散系数呈现下降的趋势, 这可能是由于穿过碳层带来的阻力; 在0.26 V到约0.09 V之间, Na⁺扩散系数呈现短暂的上升, 这可能是由于Na⁺穿过靠近表面的碳层, 进入到碳层的间隙中并受到孔口的吸引; 在0.09 V到0.001 V之间, Na⁺扩散系数呈现“V”型特征, Na⁺扩散系数的下降可能是由于Na⁺逐渐向孔口堆积, 而随后Na⁺扩散系数的上升可能是由于Na⁺开始向孔内进行迁移, 充电的过程则表现出与放电过程相反的Na⁺扩散系数变化。PLHC-1000的扩散系数整体高于LHC-1000, 在放电阶段的低电位平台区, PLHC-1000的扩散系数最高达到10^{-8.4} cm²/s, 而LHC-1000的扩散系数最高为10^{-8.6} cm²/s。在充电阶段的低电位平台区, 在同电位下PLHC-1000的logD_{Na⁺}值比LHC-1000平均高0.3。且PLHC-1000在低电位平台区的钠离子扩散系数显著高于LHC-1000, 说明

小尺寸的封闭孔结构为钠离子提供更稳定高效的存储位点, 使得平台区储钠动力学更优。

3 结语

本研究提出一种分子填充策略, 在低温碳化条件下制备具有丰富封闭孔结构的木质素基硬碳。以木质素基热解碳为框架、PTCDA为客体分子, 通过PTCDA熔融扩散过程填充木质素基热解碳孔结构, 实现木质素硬碳从开放多孔向封闭孔的转化。通过调节PTCDA的填充量, 实现对硬碳中封闭孔的孔体积和孔直径的优化。与LHC-1000相比, PLHC-1000的封闭孔体积从0.16 cm³/g提升至0.25 cm³/g, 平均孔径从1.79 nm缩小至1.45 nm。填充硬碳具有优异的储钠性能, 在0.05 A/g电流密度下展现出300 mAh/g的可逆容量, 在5 A/g电流密度下仍保持186 mAh/g的可逆容量, 在1 A/g电流密度下循环800次容量保持在195 mAh/g, 综合性能均优于纯木质素基硬碳材料。本研究为钠离子电池硬碳负极中封闭孔结构的设计提供理论与技术参考。

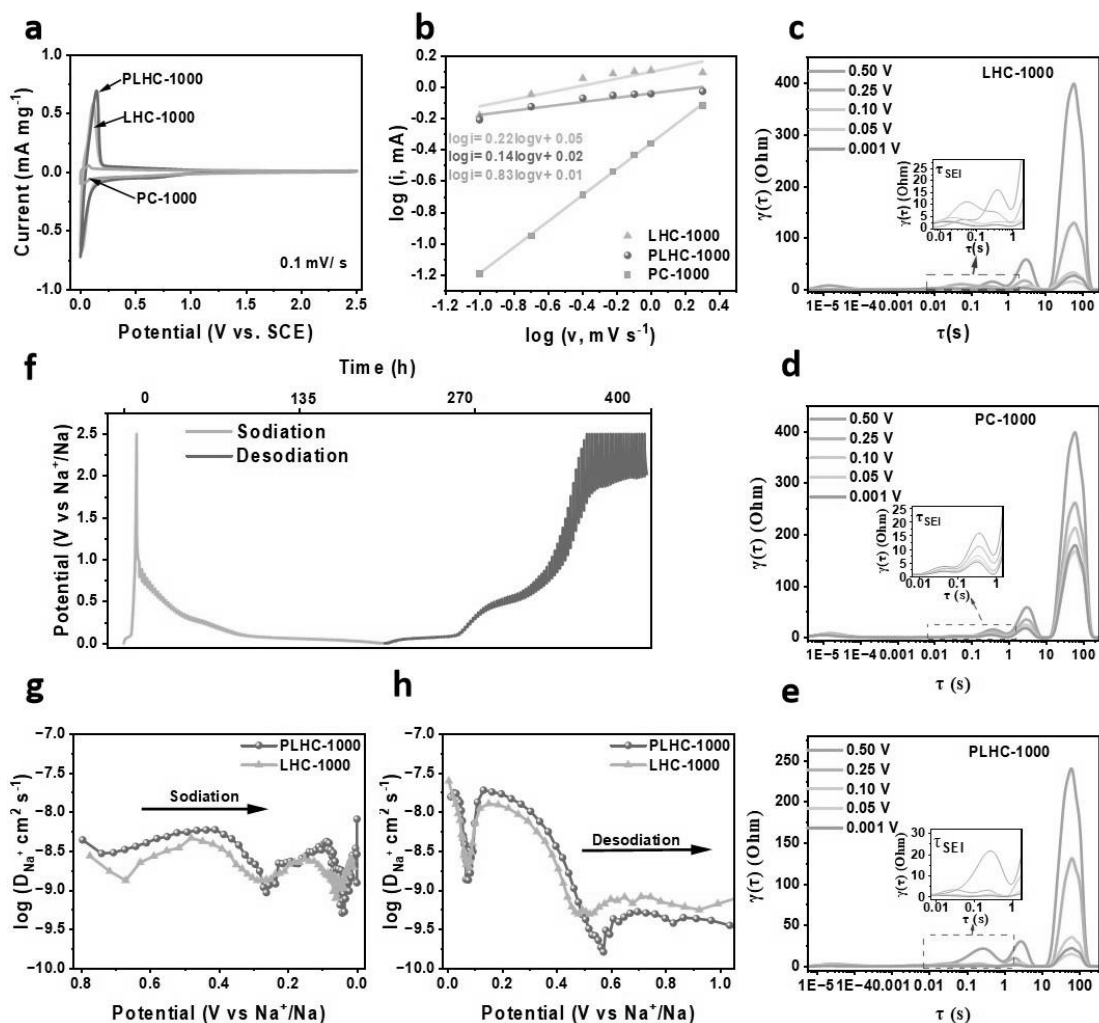


图5 电化学反应动力学。(a)0.1 mV/s时的CV曲线。(b)峰值电流的对应关系。(c-e)LHC-1000、PC-1000、PLHC-1000的DRT曲线。(f)PLHC-1000的GITT曲线和

Figure 5 Electrochemical reaction kinetics. (a) CV profiles at 0.1 mV s⁻¹.

注:(g-h)GITT曲线计算的扩散系数。

(b) The corresponding relationship of the long-peak current. (c-e) DRT curves of LHC-1000, PC-1000 and PLHC-1000. (f) GITT curves and (g) the diffusion coefficients calculated from the GITT curves.

参考文献

- [1] Li T Y, Zhang C K, Li X F. Machine learning for flow batteries: opportunities and challenges[J]. Chemical Science, 2022, **13**(17): 4740–4752.
- [2] Li L Y, Yan S M, Ding Y, et al. Recent advances in sodium iron sulfate cathodes for sodium-ion batteries: crystal structure, synthesis, and performance[J]. ChemSusChem, 2025, **18**(19): e202500694.
- [3] Mai G R, Tian X, Mei Z N, et al. Construction of a free-standing bismuth carbon nanofiber-based composite anode integrated with molybdenum disulfide for high-performance sodium-ion batteries [J]. Nanomaterials, 2026, **16**(5):327.
- [4] Hou H S, Shao L D, Zhang Y, et al. Large-area carbon nanosheets doped with phosphorus: a high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Advanced Science, 2016, **4**(1):1600243.
- [5] Zhong L, Yao J J, Hao S H, et al. From natural lignocellulosic resources to commercially reliable hard carbon materials: Insights and prospects[J]. Resources Chemicals and Materials, 2025, **4**(4): 100146.
- [6] Canbaz E, Aydin M, Çakan R D. Investigation of hazelnut shells driven hard carbons as anode for sodium-ion batteries produced by hydrothermal carbonization method[J]. Turkish Journal of Chemistry, 2022, **46**(2):356–366.
- [7] Song N J, Guo N N, Ma C L, et al. Modulating the graphitic domains and pore structure of corncob-derived hard carbons by pyrolysis to improve sodium storage[J]. Molecules, 2023, **28**(8): 3595.
- [8] Chen Z H, Shen J L, Deng W J, et al. Achieving over 200 Wh kg⁻¹ sodium-ion pouch cell by quantitative engineering of hard carbon pores[J]. National Science Review, 2026, **13**(3):nwaf566.
- [9] Qiu C, Li A, Qiu D P, 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.
- [10] Yuan M, Cao B, Liu H, et al. Sodium storage mechanism of nongraphitic carbons: a general model and the function of accessible closed pores[J]. Chemistry of Materials, 2022, **34**(7): 3489–3500.
- [11] Lan N, Li J Y, Zeng L, et al. Hyper-crosslinking to customize ultrathin-wall closed pores in pitch-derived carbon for sodium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2025, **37**(46): 2419528.
- [12] Guo Y J, Ji S, Liu F, et al. A review of the preparation and characterization techniques for closed pores in hard carbon and their functions in sodium-ion batteries[J]. Energy Materials, 2025, **5**: 500030.
- [13] Huang J H, Jian W B, Zhong L, et al. Fabrication of lignin-derived high-rate hard carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Science, 2026, **319**: 122343.
- [14] Ma H Q, Yin B, Ye T, et al. Regulating open pores to engineer closed pores in ZIF-8-derived hard carbon for high-plateau-capacity sodium-ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2026, **702**: 139042.
- [15] Xiao S M, Li H C, Huang Z Q, et al. Engineering of closed pores and transport channels in polymer-derived hard carbon via chemical vapor deposition for sodium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2026, **20**(14): 11096–11107.
- [16] Zheng J Q, Liu W G, Li S M, et al. Spatial confinement strategy modulated by kinetic diameters of gaseous molecules for sodium storage[J]. Energy Storage Materials, 2024, **73**:103835.
- [17] Chen X X, Chen L H, Chen J H, et al. Achieving both large plateau capacity and high ICE of hard carbon via multi-steps of micropores tuning for high performance sodium ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, **529**: 172763.
- [18] Wong H, Li Y Y, Wang J, et al. Two-dimensional materials for high density, safe and robust metal anodes batteries[J]. Nano Convergence, 2023, **10**:37.
- [19] Lou R, Tian J, Zhang Y N, et al. Fabrication of hierarchical lignin-based carbon through direct high-temperature pyrolysis and its electrochemical application[J]. ACS Omega, 2021, **6**(49): 34129–34136.
- [20] Gao J D, Wang H, Liu X Y, et al. Regulating CO₂ adsorption performance of lychee seed-based porous carbon materials: Insights into oxygen groups and pore structure[J]. Environmental Research, 2025, **284**:122245.
- [21] Jing F, Huang T, Tao G Z, et al. An acid-pasting strategy towards PTCDa based high performance lithium/sodium ion battery cathodes[J]. Electrochimica Acta, 2018, **276**: 207–213.
- [22] Zhang X F, Li L L, Wang L Y, et al. Physical properties of ovalbumin/sodium carboxymethyl cellulose composite gels Induced by glucono- δ -lactone and heat treatment[J]. Gels, 2025, **11**(10): 779.
- [23] Zhong L, Qiu X Q, Hao S H, et al. Molecular pillaring driven microcrystalline structure engineering of hard carbon for high-rate sodium storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **516**: 164007.
- [24] Li H, Zhou Y, Yang Y T, et al. Manipulating interphase chemistry by endogenous doping toward high-performance hard carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2026, **18**:276.
- [25] Chen H, Sun N, Wang Y X, et al. One stone two birds: Pitch assisted microcrystalline regulation and defect engineering in coal-based carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, **56**:532–541.
- [26] Yang Y R, Wu C, He X X, et al. Boosting the Development of Hard Carbon for Sodium-Ion Batteries: Strategies to Optimize the Initial Coulombic Efficiency[J]. Advanced Functional Materials, 2024, **34**(5):2302277.
- [27] Xiao Z H, Chen Z, Sun Y K, et al. Spherical nano-graphite anode derived from electrochemical stripping for high performance Li-ion capacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **474**: 145623.
- [28] Ma G L, Yang D J, Jian W B, et al. Regulating lignin aggregation structure to construct high-performance hard carbon anodes for Sodium-Ion batteries[J]. Chemical Engineering Science. 2026, **321**:122817.
- [29] Stratford J M, Allan P K, Pecher O, et al. Mechanistic insights into sodium storage in hard carbon anodes using local structure probes[J]. Chemical Communications, 2016, **52**(84): 12430–12433.
- [30] Morikawa Y, Nishimura S I, Hashimoto R I, et al. Mechanism of sodium storage in hard carbon: an X-ray scattering analysis[J]. Advanced Energy Materials, 2020, **10**(3): 1903176.
- [31] Hu Q, Xu L Q, Liu G G, et al. Understanding the sodium storage behavior of closed pores/carbonyl groups in hard carbon[J]. ACS Nano, 2024, **18**(32):21491–21503.
- [32] Qiu S, Xiao L F, Sushko M L, et al. Manipulating adsorption – insertion mechanisms in nanostructured carbon materials for high-efficiency sodium ion storage[J]. Advanced Energy Materials, 2017, **7**(17):1700403.
- [33] Duan Y K, Li Z W, Zhang S C, et al. Stannate-based materials as anodes in lithium-ion and sodium-ion batteries: a review[J]. Molecules, 2023, **28**(13):5037.
- [34] Zou H L, Liang X, Feng X Y, et al. Chromium-modified Li₄Ti₅O₁₂ with a synergistic effect of bulk doping, surface coating, and size reducing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, **8**(33): 21407–21416.