

富氮碳纳米片结构调控及其在钠离子电池材料中的应用

王群, 陆瑶, 杨永强

江苏省特种设备安全监督检验研究院, 江苏 无锡

收稿日期: 2025年6月9日; 录用日期: 2025年7月14日; 发布日期: 2025年7月24日

摘要

针对钠离子电池负极材料存在的离子扩散缓慢和循环稳定性差等问题, 本文提出磷掺杂富氮碳纳米片的结构调控策略。通过金属六胺框架前驱体的热解和磷化处理, 成功制备了二维多孔磷氮共掺杂碳(P-N/C)纳米片材料。优化后的材料比表面积达 $1245 \text{ m}^2/\text{g}$, 氮含量为 $8.4 \text{ wt}\%$, 磷掺杂显著提升了吡啶氮和吡咯氮的比例至 73.5% 。电化学测试表明, 该材料作为钠离子电池负极展现出 438 mAh/g 的首圈放电容量, 2 A/g 下循环500圈后仍保持 246.6 mAh/g 的可逆容量, 库伦效率稳定在 99% 以上。研究表明, 磷-氮(P-N)协同效应和多孔结构是实现优异储钠性能的关键, 为高性能钠离子电池负极材料的设计提供了新思路。

关键词

富氮碳纳米片, 结构调控, 氮磷双掺杂, 储钠性能, 电化学机理

Structural Control of Nitrogen-Rich Carbon Nanosheets and Their Application in Sodium Ion Battery

Qun Wang, Yao Lu, Yongqiang Yang

Special Equipment Safety Supervision Inspection Institute of Jiangsu Province, Wuxi Jiangsu

Received: Jun. 9th, 2025; accepted: Jul. 14th, 2025; published: Jul. 24th, 2025

Abstract

In view of the problems of slow ion diffusion and poor cycle stability in the anode materials of sodium ion batteries, this paper puts forward the structural control strategy of phosphorus-doped nitrogen-

rich carbon nanosheets. Two-dimensional porous P-N co-doped carbon (P-N/C) nanosheets were successfully prepared by pyrolysis and phosphating of metal hexamine framework precursor. The optimized material has a specific surface area of 1245 m²/g and a nitrogen content of 8.4 wt%, and phosphorus doping significantly increases the ratio of pyridine nitrogen to pyrrole nitrogen to 73.5%. The electrochemical test showed that the material, as the negative electrode of sodium ion battery, exhibited the first-cycle discharge capacity of 438 mAh/g, and the reversible capacity was still 246.6 mAh/g after 500 cycles at 2 A/g, and the coulombic efficiency was stable above 99%. The research shows that the synergistic effect of phosphorus and nitrogen (P-N) and porous structure are the key to achieve excellent sodium storage performance, which provides a new idea for the design of anode materials for high-performance sodium ion batteries.

Keywords

Nitrogen-Rich Carbon Nanosheets, Structural Control, Nitrogen and Phosphorus Double Doping, Sodium Storage Performance, Electrochemical Machine

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

储能技术是推动新能源发展的关键环节，钠离子电池因储量丰富、成本低廉成为理想选择，然而，钠离子(Na⁺)半径(1.02 Å)大于锂离子(Li⁺)半径(0.76 Å)导致的扩散动力学缓慢和循环稳定性差等问题制约其实际应用[1]。富氮碳材料因独特的电子结构和丰富的活性位点受到广泛关注，但存在导电性不足和活性位点利用率低等问题，开发新型结构调控策略，优化材料电化学性能，对推动钠离子电池技术进步具有重要意义[2]。

2. 材料与方法

2.1. 实验试剂与仪器

2.1.1. 化学试剂规格及纯度

实验所需化学试剂均为分析纯级别，主要包括六水合硝酸镉(Cd(NO₃)₂·6H₂O，纯度 ≥ 99.0%)、六亚甲基四胺(Hexamethylenetetramine, HMT)(纯度 ≥ 99.5%)与次磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O，纯度 ≥ 99.0%)，电解液采用碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯(体积比 1:1)为溶剂，六氟磷酸钠为电解质，导电剂使用乙炔黑，粘结剂为聚偏氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)。

2.1.2. 表征仪器及测试条件

材料表征采用场发射扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM) (Hitachi S-4800)和高分辨透射电镜(Transmission Electron Microscope, TEM) (JEOL JEM-2100F)，晶体结构通过 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD) (Rigaku Ultima IV)分析，元素组成采用 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) (Thermo ESCALAB 250Xi)测定。

2.1.3. 电化学性能测试设备

电化学性能在三电极体系中测试，采用电化学工作站(CHI760E)和 LAND CT2001A 电池测试系统，工作电极由活性物质、导电炭黑和 PVDF 按质量比 8:1:1 配置，测试在 CR2032 型扣式电池中进行。

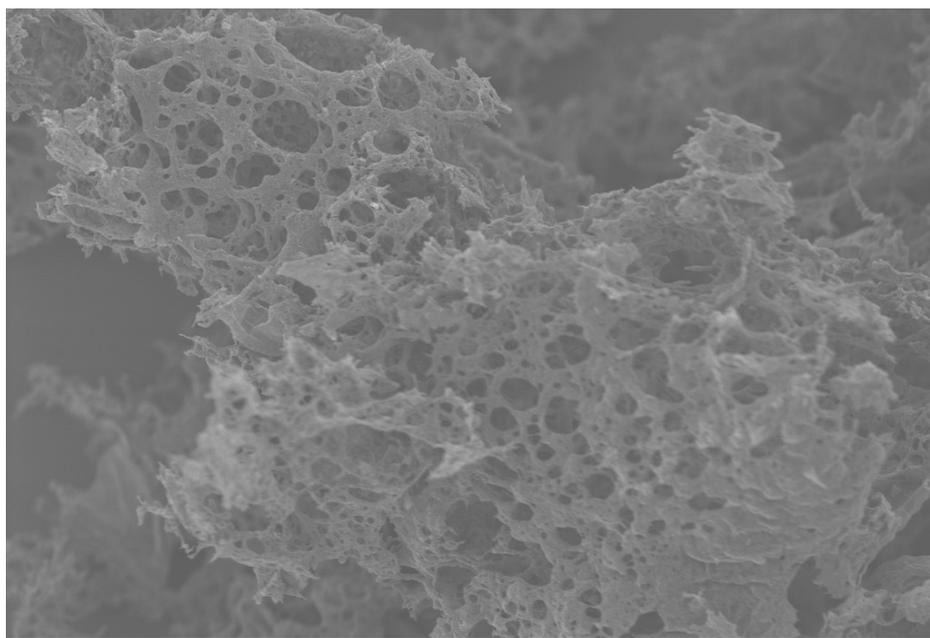
2.2. 富氮碳纳米片的制备

金属六胺框架前驱体采用氢键吸附策略制备,将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 HMT 按 1:1 摩尔比溶解于无水乙醇中,室温搅拌后得到白色粉末状 Cd-HMT 前驱体。将前驱体在 1000°C 下热解 2 h, HMT 分解产生氮源并形成孔道结构,获得黑色粉末状二维氮掺杂碳(N/C)纳米片。随后将 N/C 纳米片与 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (质量比 1:5)在 400°C 下进行磷化处理 2 h,通过控制磷化温度(300°C ~ 500°C)和保温时间(1~3 h)优化磷掺杂量和分布,最终获得磷氮共掺杂碳(P-N/C)纳米片。

3. 结果与分析

3.1. 二维形貌结构控制

场发射扫描电镜结果如图 1 所示,制备的 P-N/C 纳米片呈现典型的二维片状结构,片层厚度均匀,分散性良好,纳米片尺寸分布在 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 范围内,厚度约为 $10\sim 20\ \text{nm}$,具有明显的褶皱结构[3]。高倍 SEM 图像中观察到纳米片表面存在大量褶皱和孔洞,这种褶皱结构源于热解过程中气体释放引起的局部应力,同时褶皱结构的形成增大了材料的比表面积,为电化学反应提供了更多活性位点,表面褶皱的形成机制与前驱体热解过程中 HMT 的分解和气体释放密切相关,控制热解温度和升温速率可有效调节褶皱程度,进而影响材料的电化学性能。

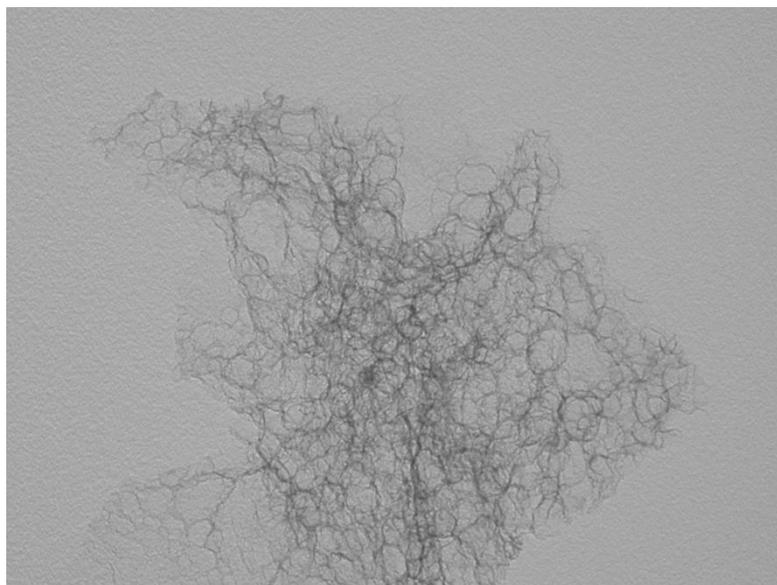


注:加速电压为 1.00 kV;工作距离为 3.4 mm;放大倍率为 27.19 K;标尺为 $3\ \mu\text{m}$ 。

Figure 1. Scanning electron microscope of two-dimensional porous N/C nanosheets

图 1. 二维多孔 N/C 纳米片扫描电镜

透射电镜分析(图 2)证实材料的二维结构特征,选区电子衍射呈弥散环状,表明部分石墨化特征。高分辨 TEM 揭示层状结构,层间距约 $0.38\ \text{nm}$,大于石墨($0.34\ \text{nm}$),有利于钠离子快速嵌脱[4]。放大区域可见清晰晶格条纹,表明磷掺杂未破坏基本结构,而是实现了元素掺杂改性。这种二维结构提供丰富的活性位点,形成互连离子传输通道网络,促进电解液渗透和离子快速传输,对提升电化学性能具有重要作用。



注：型号为 JEOL JEM-2100F，加速电压为 100 kV；放大倍率为 100,000×；标尺为 200 nm。

Figure 2. Transmission electron microscope of nitrogen-rich porous carbon nanosheets doped with phosphorus to regulate nitrogen activity

图 2. 磷掺杂调控氮活性的富氮多孔碳纳米片的透射电镜

3.2. 多孔结构的构建

多孔结构形成源于热解过程中 HMT 分解释放气体和磷化过程的刻蚀作用。1000℃热解时，HMT 分解生成氨气(NH₃)、氮气(N₂)等气体，在碳骨架中形成孔道网络。氮气吸附-脱附测试显示等温线呈典型 IV 型曲线，具 H3 型滞后环，证实介孔结构存在，比表面积达 1245 m²/g，孔径主要分布在 2~5 nm。磷化处理中，NaH₂PO₂ 分解产生的活性磷物种在掺杂同时对孔壁产生刻蚀，优化孔径分布。孔隙率测试显示总孔隙率达 78%，介孔占 65%，微孔占 13%。拉曼光谱分析显示，ID/IG 比值为 1.12，表明材料具高度缺陷化多孔结构，为电解液渗透和离子快速传输提供有效通道[5]。

3.3. 氮掺杂含量与类型调控

元素分析显示 P-N/C 纳米片中碳含量为 82.6 wt%，氮含量为 8.4 wt%，磷含量为 3.2 wt%，高于传统热解法制备的氮掺杂碳材料。氮元素以四种形态存在，吡啶氮和吡咯氮的占比达 73.5%。磷掺杂显著影响了氮原子的存在形式和分布特征(表 1)，与 N/C 纳米片相比，P-N/C 中吡啶氮和吡咯氮的比例提高 15.6%。这归因于磷原子引入增加了碳骨架缺陷，磷和氮的协同掺杂通过调整电子分布和能带结构，增强材料导电性和电化学活性。磷的引入可降低材料电阻，氮的 sp² 杂化与磷的 p 轨道相互作用，形成局部电子富集区，促进电荷转移。电化学阻抗谱测试表明，磷掺杂后电荷转移电阻从 156 Ω 降至 87 Ω，磷原子(P)降低了相邻氮原子(N)结合能，促进与 Na⁺ 的相互作用。

Table 1. Comparison of nitrogen species content and performance parameters between N/C and P-N/C nanosheets

表 1. N/C 和 P-N/C 纳米片中氮物种含量及性能参数对比

样品	总氮含量(wt%)	吡啶氮(%)	吡咯氮(%)	石墨氮(%)	氧化氮(%)	ID/IG	电荷转移电阻(Ω)
N/C	6.8	32.4	25.5	35.8	6.3	0.98	156
P-N/C	8.4	41.2	32.3	21.2	5.3	1.12	87

3.4. 钠离子电池性能表征

P-N/C 电极在 0.01~3.0 V 电压范围内进行电化学性能测试, 循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)曲线显示首圈存在不可逆还原峰, 归属于固体电解质界面(Solid Electrolyte Interphase, SEI)膜的形成。图 3 展示了 P-N/C 电极在 0.1 A/g 电流密度下的首次和第二次充放电曲线, 首圈放电和充电容量分别为 438 mAh/g 和 326 mAh/g, 库伦效率为 74.4%。这种优异的电化学性能源于材料独特的多孔结构和 P-N 协同效应提供的稳定电子/离子传输通道, 后循环分析显示电极材料结构稳定, 无明显团聚和破碎现象, 通过磷和氮的协同作用引入缺陷(如氮空位、磷-碳键), 提升材料的催化和储能性能。

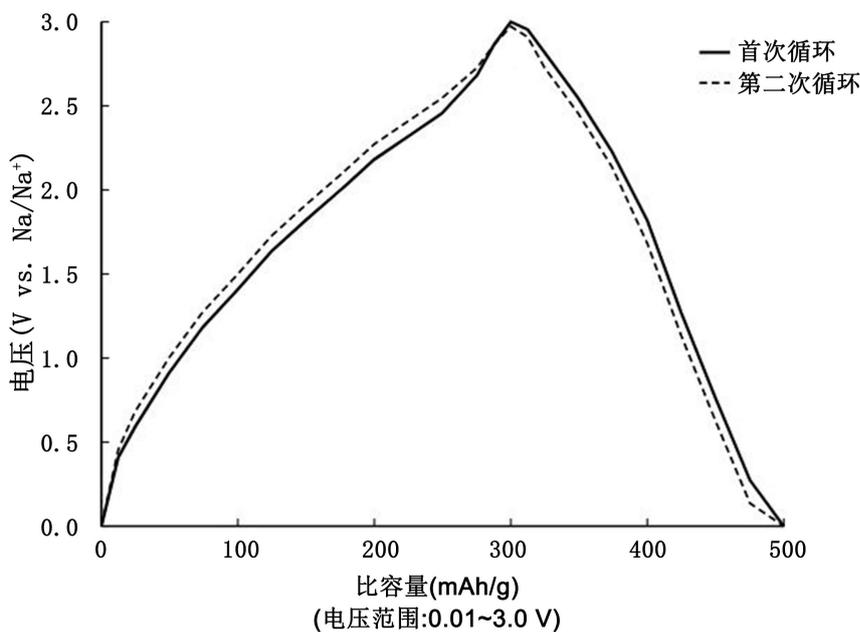


Figure 3. Constant current charge-discharge curve of P-N/C electrode
图 3. P-N/C 电极恒电流充放电曲线图

4. 讨论与应用

4.1. 结构调控的影响机理

Table 2. Comparison of structural parameters and properties of P-N/C materials before and after optimization

表 2. 优化前后 P-N/C 材料结构参数及性能对比

性能参数	优化前	优化后	提升幅度(%)
比表面积(m ² /g)	856	1245	45.4
导电率(S/cm)	8.6	18.6	116.3
孔容积(cm ³ /g)	0.95	1.68	76.8
氮含量(wt%)	5.2	8.4	61.5
首圈容量(mAh/g)	286	438	53.1
循环稳定性(500 圈)	76 %	92.3 %	16.3

结构调控体现在前驱体转化和后处理两阶段, 如表 2 所示。优化工艺后, HMT 分子中 C-N 键均匀分

布确保氮原子规则排列，热解气体形成多孔结构，比表面积达 $1245 \text{ m}^2/\text{g}$ [6]。磷化过程中， NaH_2PO_2 分解产生的活性磷与碳骨架反应，保持二维结构完整性，导电率提升 116.3%。磷原子增加碳骨架缺陷，促进吡啶氮和吡咯氮形成，氮含量达 8.4 wt%。1000 °C 热解形成 sp^2 杂化碳骨架和 400 °C 磷化形成 P-N 键合，提升电子传输能力，首圈容量和循环稳定性分别提升 53.1% 和 16.3%。

4.2. 储能性能优化策略

材料储能性能优化涉及多参数调控。前驱体配比影响元素组成， $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 与 HMT 的 1:1 摩尔比确保氮源充分利用。热解温度决定碳骨架石墨化程度，1000 °C 下获得的材料具有最佳导电性 [7]。磷化温度和时间控制 P 掺杂量和分布，400 °C、2 h 的工艺参数实现最优 P-N 协同效应。电极制备中，导电剂含量和涂覆厚度影响倍率性能，优化后的质量比(8:1:1)和涂覆密度($1.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$)实现快速充放电。电解液中添加 2% 氟代碳酸乙烯酯可抑制副反应，形成稳定 SEI 膜。通过建立工艺-结构-性能关系，确定最佳制备工艺窗口，为工业化生产奠定基础。

4.3. 电化学性能机制分析

P-N/C 电极储钠机制包含表面吸附、层间嵌入和赝电容过程。循环伏安表明低电压区($<0.5 \text{ V}$)主要为层间嵌入，高电压区以表面吸附和赝电容为主。原位 XRD 显示层间距可逆变化，证实层间储钠机制。电化学阻抗谱揭示 P-N 协同作用降低电荷转移电阻，加快界面反应。密度泛函理论计算表明 P 掺杂调控氮物种电子结构，增强 Na^+ 吸附能，P-N 键合提供额外电子传输通道。 Na^+ 扩散系数达 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，远高于普通碳材料，源于多孔结构和表面化学协同作用。磷与氮的协同效应通过活性位点重构、电子结构优化、离子传输路径设计及结构稳定性增强四个维度，系统性提升电化学性能。

4.4. 钠离子电池器件应用评价

P-N/C 材料在实际器件中表现优异，如表 3 所示。P-N/C 负极软包电池各项指标达商业化要求。32 并 2 串模组测试中，压差控制在 30 mV 内，单体电池容量一致性偏差为 2.8% (最大容量 255.3 mAh/g，最小容量 248.2 mAh/g，平均容量 251.8 mAh/g)。安全测试显示 35% 针刺变形率仅鼓胀不起火；350 °C 热测试无明显放热峰。中试产品性能波动控制在 5% 以内。材料成本 88 元/kg，较商用硬碳(108 元/kg)降低 18.5%，容量密度 438 mAh/g，5 C 倍率保持率 47.8%，相较传统硬碳负极材料在容量和倍率性能方面均有显著提升，显示良好的市场竞争力。

Table 3. Evaluation of key performance indexes of P-N/C-based sodium ion battery

表 3. P-N/C 基钠离子电池关键性能指标评价

评价指标	测试条件	P-N/C 电池结果	商用硬碳电池	技术要求
循环性能	$2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、25 °C、500 次	容量保持率 92.3%/库伦效率 99.5%	容量保持率 80%/库伦效率 98.2%	$\geq 80\%$ / $\geq 98\%$
倍率性能	5 C/0.1C 容量比	47.8%	40%	$\geq 40\%$
温度适应性	-20 °C/55 °C 容量保持率	82%/88%	65%/78%	$\geq 75\%$ / $\geq 85\%$
安全性能	针刺测试(35%变形)	无起火/无爆炸	无起火/无爆炸	无起火/无爆炸
热稳定性	DSC 测试(最高温度)	350 °C 无放热峰	280 °C 出现放热峰	$\Delta H \leq 200 \text{ J/g}$
一致性	32P2S 模组压差	$<30 \text{ mV}$	$<45 \text{ mV}$	$\leq 50 \text{ mV}$
产品稳定性	百公斤级批次波动	$<5\%$	$<8\%$	$\leq 8\%$
制备成本	元/kg	88	108	市场竞争力

5. 结语

磷掺杂富氮碳纳米片采用简便的热解-磷化策略制备,实现了结构和组分的协同调控,通过优化工艺参数,材料的比表面积、导电率和活性氮含量分别提升 45.4%、116.3%和 61.5%。在钠离子电池负极应用中,材料展现出高容量、优异倍率性能和循环稳定性,32 并 2 串模组测试验证了产品的工程化可行性,这种结构设计策略为开发高性能储能材料提供了新思路,在大规模储能领域具有应用前景。

基金项目

该论文受江苏省特检院院内科技计划项目资助, KJ(Y)202403)。

参考文献

- [1] 张天贵, 姜帅, 许也, 等. 餐厨废油衍生富氮碳纳米片作负极材料的研究[J]. 化学研究与应用, 2024, 36(11): 2590-2598.
- [2] 刘思宇, 杨卷, 陈培, 等. 富氮多孔碳纳米片的氮掺杂构型调控及其储锌性能[J]. 化工进展, 2024, 43(5): 2673-2683.
- [3] 杨金涛, 杨学金, 宁平, 等. 选择性催化氧化 H₂S 的富氮碳催化剂研究进展[J]. 中国环境科学, 2024, 44(4): 1981-1994.
- [4] 王剑南, 贺鑫, 黎声鹏, 等. 钴氮碳/碳纳米管的制备及染料吸附性能[J]. 高校化学工程学报, 2022, 36(2): 258-267.
- [5] 徐静宜, 赖晨玲, 段丽平, 等. 锚定于富氮掺杂碳纳米纤维中的超细 CoP 和 CoSb 纳米颗粒用于高效钾离子存储[J]. 中国科学: 材料科学(英文版), 2022, 65(1): 43-50.
- [6] 王靖靖, 张江, 王金月, 等. 热处理对富氮碳纳米纤维结构及储锂性能的影响[J]. 无机化学学报, 2020, 36(1): 31-39.
- [7] 屈金兰, 肖佳, 申文忠, 等. 含氮碳纳米片催化环己烷的选择氧化[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2019, 42(2): 54-59.