第 48 卷第 3 期
2020 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 3
March，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190289

用于钠离子电池的过期复方阿胶浆衍生的氮/硫共掺杂硬碳微球负极

刘显茜[1]，徐栋宇[1]，余成义[2]，侯宏英[2]，李栋栋[2]，代志鹏[2]

(1. 昆明理工大学机电工程学院，昆明 650093；2. 昆明理工大学材料科学与工程学院，昆明 650093)

摘　要：通过水热碳化成球及后续热解反应从过期复方阿胶浆中提取得到了硬碳材料，并研究了其微观形貌、元素组成、结构和储钠性能。结果表明，所得到的碳材料呈现平均直径约为 4.3 μm 的光滑微球形貌，氮/硫元素均匀地分布在碳微球中且石墨化程度较低；在 0.5 和 1.0 A/g 各循环 500 圈时，碳微球负极的可逆放电比容量分别稳定在 225 和 180 mAh/g，即使在高达 2.0 A/g 的电流密度循环 1 000 圈时，放电比容量仍维持在 108 mAh/g，表现了良好的高倍率循环储钠稳定性。无疑，该结果有助于推进过期废药的循环经济模式和绿色能源的发展。

关键词：过期复方阿胶浆；回收；氮/硫共掺杂；碳微球；储钠性能
中图分类号：O646　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)03–0428–06
网络出版时间：2019–12–12



N/S co-doped Carbon Micro-spheres Anode Derived from Expired Compound Donkey-hide Gelatin for Sodium Ion Battery

LIU Xianxi[1], *XU Zhiyu*[1], *YU Chengyi*[2], *HOU Hongying*[2], *LI Dongdong*[2], *DAI Zhipeng*[2]
(1. Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Hard carbon material was extracted from an expired composite donkey-hide gelatin pulp *via* hydrothermal carbonization pelletizing and subsequent pyrolysis reaction. The corresponding micro-morphology, element composition, structure and Na-storage performances were investigated. The results show that the obtained carbon material manifests a smooth microsphere-like morphology with the mean diameter of 4.3 μm, and N and S elements evenly distribute in carbon micro-spheres with a low degree of graphitization. The reversible discharge specific capacities are 225 and 180 mAh/g at 0.5 and 1.0 A/g for 500 cycles, respectively, and the reversible discharge specific capacity remains 108 mAh/g even at 2.0 A/g for 1 000 cycles, indicating the electrochemical Na-storage cycling performances at the large current density. The results could facilitate to promote the development of the circular economy mode of expired waste medicine and the green energy.

Keywords: expired donkey-hide gelatin medicine; recovery; nitrogen/sulfur co-doping; hard carbon micro-spheres; sodium storage performances

硬碳是一类难以石墨化的碳材料，具有廉价易得、层间距大及储钠活性高等诸多优点，被认为是一种颇有应用前景的钠离子电池负极材料。近年来，不同的策略如形貌控制、杂原子掺杂及复合等被用来进一步提升和改善硬碳负极材料的储钠性能[1]。其中，杂原子掺杂(如硼、氮、磷、硫和氟等)可以改变碳材料的元素组成、电子云分布及微观结构，改善其电化学性能[2–4]。如杂原子与碳原子之间电负性的差异可以引起电荷的重新分布，并因此增加其电导率[5]，同时由杂原子掺杂而引发的结构缺陷也可以增加额外的储钠活性位点[3]。此外，一些具有较大体积的杂原子(如磷和硫)掺杂还可以增加碳层间距，加快 Na^+的传输过程[4]。目前，杂原子掺杂碳材料主要包括单原

收稿日期：2019–05–03。　修订日期：2019–05–21。
基金项目：国家自然科学基金(51566006 和 51363011)。
第一作者：刘显茜(1972—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–05–03.　**Revised date:** 2019–05–21.
First author: LIU Xianxi (1972–), male, Ph.D.,Associate Professor.
E-mail: xxiliu@tom.com

子掺杂碳和多原子共掺碳，与单掺相比，共掺可以诱发协同效应，更有利于提升碳材料的电化学性能。如氮/磷共掺碳负极的储钠性能高于单一氮元素掺杂的碳负极储钠性能[6]。与磷掺杂碳相比，硼/磷共掺碳电极也展示了更好的电容性能[7]。然而，目前共掺杂硬碳材料通常以新鲜的商品化学试剂或废弃生物质为起始原料制备而成，而从过期废药尤其是过期复方阿胶浆中提取硬碳材料的报道还比较少。

作为一种著名的传统中药，阿胶是以驴皮为原料，经熬煮浓缩而成，其主要成分包括 18 种氨基酸以及小分子量的胶原蛋白水解产物，广泛用于治疗贫血、气血两虚、心悸失眠和食欲不振等多种疾病[8]。目前，阿胶类药物主要有块状、粉末和液体 3 种存在形式，其中复方阿胶浆是一种常见的瓶装液体药品，由阿胶、人参、党参、熟地黄、山楂五味中药材经现代工艺精制而成[9]。然而供过于求等因素也不可避免地导致了过期阿胶药不能在有效期内及时使用而愈期作废。与其它包装形式相比，瓶装液体药物更容易破碎而污染地下水系统或刺伤环卫工人。焚烧和填埋是当前处理过期废药的两种主要处理方式，但这与循环经济和可持续发展理念相悖，因此很有必要寻求更加友好合理的回收管理方案，充分发挥过期液体药品中的次级非医疗价值。目前我国是仅次于美国的世界第二制药大国，2010 年药品总产量达 140 万吨, 其中阿胶类药品的产量 8 154 吨，且稳步增长[10]。据统计，我国 1 年内仅仅因为过期而造成的药品浪费就达 1.5 万吨，据此可粗略估算过期阿胶类药品的数量高达 87.4 吨。可见，阿胶类过期药数量可观，作为回收原材料具有可持续性[11−12]。

为此，考虑到过期阿胶药中含有丰富的碳元素和少量的氮元素和硫元素，本文拟将其作为碳前体，通过水热碳化成球及后续热解反应，制备氮/硫共掺杂的硬碳微球材料，并研究其储钠性能，以期缓解环境污染和资源浪费问题，降低钠离子电池硬碳负极材料的制备成本。

1　实验

1.1　材料

使用的过期复方阿胶浆来源于家庭储备，过期时间约为 2 a。通常一盒包含 9 瓶复方阿胶浆，每瓶体积为 20 mL，如图 1 所示。



图 1　过期阿胶浆的数码照片

Fig. 1　Digital photos of the expired donkey-hide gelatin pulp

1.2　样品制备

将 5 mL 过期复方阿胶浆稀释至 40 mL，并转移至 50 mL 反应釜中，在 180 ℃时水热反应 5 h。冷却后，将所得的棕色悬浮液离心收集得到棕黑色沉淀，然后置于充满氮气的管式炉中加热至 700 ℃并保温 1 h，冷却后经酸洗、水洗和干燥后得到黑色碳粉末。

1.3　样品表征

分别采用扫描电子显微镜(SEM, Tescan Mira3 LMH, Czech)、能量色谱 X 射线光谱仪(EDX, INCA Energy spectrometer, Netherlands)、X 射线衍射仪(XRD, TTR III Rigaku, Japan)和四探针电导率测试仪(JG-ST2253, China)表征样品的表面形貌、元素组成、微观结构及电导率。将质量比为 8:1:1 的碳、乙炔黑和聚偏氟乙烯混合均匀后加入到 N-甲基-2-吡咯烷酮中形成电极浆液，然后涂覆在圆形铜箔表面上形成电极片，其中碳的担载量约为 1.2 mg/cm^2。然后以钠箔为对电极，以玻璃纤维滤膜为隔膜，以含有 1 mol/L $NaClO_4$ 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为 1:1)的溶液为电解液，其中质量百分比为 5%的碳酸乙烯酯被氟化。在充满高纯氩气的手套箱中组装 CR2032 型扣式电池并测试其充/放电性能，最后采用电化学工作站(Princeton Parstat 4 000，USA)测试其循环伏安(CV)曲线和交流阻抗谱。

2　结果与讨论

2.1　形貌及元素组成

图 2 为氮/硫共掺杂硬碳微球粉末的 SEM 照片、粒径分布图及 EDX 面扫描能谱。由图 2 可知，以过期复方阿胶浆为前体碳化而成的碳材料呈现了表面光滑的微球形貌，且平均直径约为 4.3 μm。由图 2e~图 2h 中的面扫结果可知，除了含有丰富的碳元素外，样品还含有少量氧、氮和硫，而且呈现了与形貌相对应的球形轮廓，表明样品的主要成分为碳，同时含有

少量残留的杂原子官能团。形成硬碳微球形貌的可能机理推测如下：首先，相邻的有机物分子之间发生脱水缩聚反应并形成含有亲水基团和疏水基团的两性大分子；然后随着聚合反应的进行而逐渐达到临界胶束浓度时，两性分子便聚集形成球形胶束，其中疏水基团形成胶束内核，而亲水基团则占据胶束外表面，并继续与邻近的有机分子发生脱水聚合反应，最后球形胶束颗粒逐渐长大成球[13]。

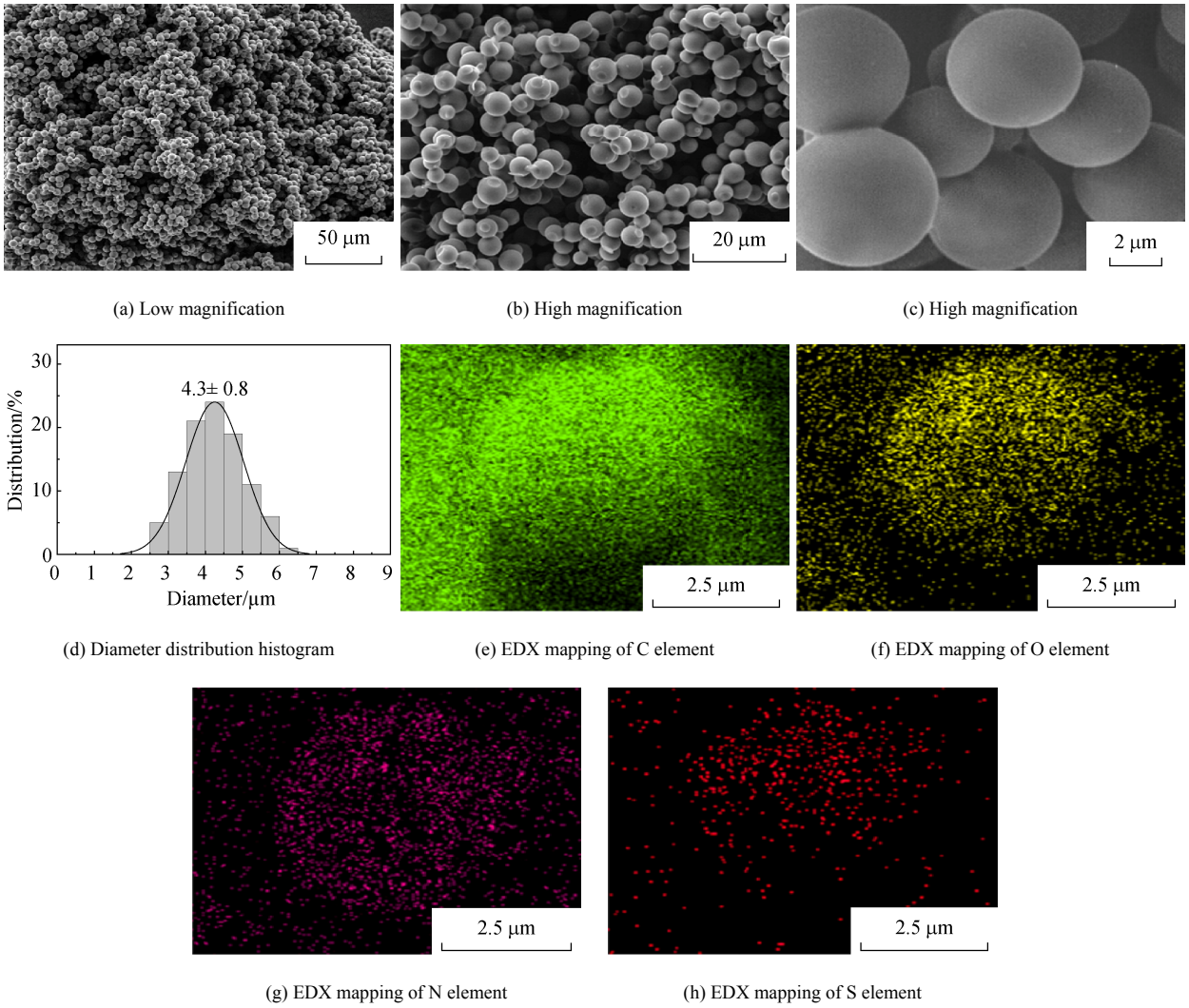


图 2　氮/硫共掺杂硬碳微球粉末的 SEM 照片、粒径分布图及 EDX 面扫描能谱

Fig. 2　SEM imeages, diameter distribution histogram and EDX mapping of N/S co-doped hard carbon micro-spheres powders

2.2　XRD 谱

图 3 为氮/硫共掺杂硬碳微球粉末的 XRD 谱。由图 3 可知，在 2θ 为 23°和 44°处出现了 2 个分别与石墨的(002)和(101)晶面相对应的衍射峰，这 2 个峰宽化且强度较弱，表明氮/硫共掺杂碳微球粉末具有较低的石墨化程度，无序程度较高，符合硬碳材料的结构特征[14]。

2.3　电导率

图 4 为氮/硫共掺杂硬碳微球粉末的 10 次电导率测量结果。由图 4 可知，其平均电导率约为 2.4 S/cm，高于文献中未掺杂碳材料的 1.7 Scm^{-1}[15]。氮元素和硫元素的电负性分别为 3.04 和 2.58，均高于碳元素的 2.55。据报道，具有较高电负性的氮原子和硫原子可引起电子云的重新分布，并因此改善碳材料的电子电导率[5]。

2.4　氮/硫共掺杂硬碳微球负极的储钠性能

图 5 为氮/硫共掺杂硬碳微球负极的恒流充/放电曲线和循环稳定性。由图 5a 可知，随着电流密度逐渐从 0.05 到 0.1、0.2、0.5、1.0 和 2.0 A/g 的升高，可逆放电比容量相应地从 303 mAh/g 降至 284、255、225、180 和 108 mAh/g，均高于文献[16]中未掺杂硬碳负极的储钠容量。同时，氮/硫共掺杂的硬碳

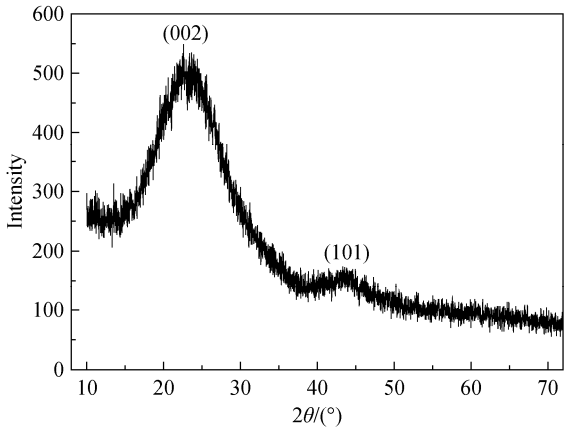


图 3　氮/硫共掺杂硬碳微球粉末的 XRD 谱

Fig. 3　XRD pattern of N/S co-doped hard carbon micro-spheres powders

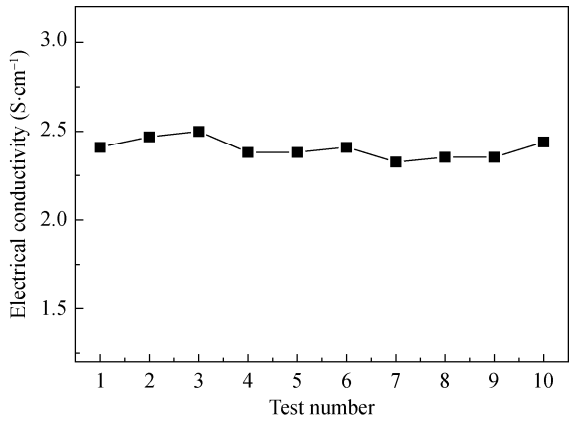
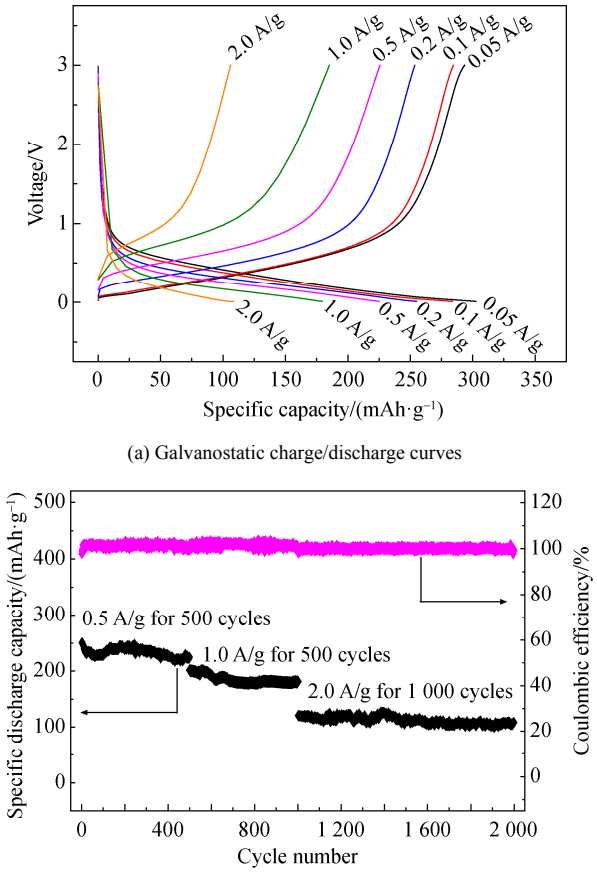


图 4　氮/硫共掺杂硬碳微球粉末的 10 次电导率测量结果

Fig. 4　Ten times conductivity measurements of N/S co-doped hard carbon micro-spheres powders

微球负极在不同电流密度充放电时均表现了良好的循环稳定性，如图 5b 所示。当在 0.5 和 1.0 A/g 各循环 500 圈时，氮/硫共掺杂硬碳微球负极的可逆放电比容量分别稳定在约 225 和 180 mAh/g，容量保持率分别为 90 %和 89 %；而且当电流密度增加到 2.0 A/g 并循环 1 000 圈时，氮/硫共掺杂硬碳微球负极仍具有约 108 mAh/g 的可逆放电比容量，容量保持率为 90 %。同时，氮/硫共掺杂硬碳微球负极在 3 个电流密度时的 Coulomb 效率均接近 100 %，表现了良好的大倍率长循环储钠稳定性。基于氮/硫共掺杂和规则微球形貌的协同效应可能是硬碳微球负极呈现良好电化学储钠性能的微观结构原因：首先，具有较高电负性的氮/硫共掺杂引起了碳材料中电子的重新分布，并因此改善其电导率[5]；其次，碳、氮和硫在键长、原子半径及电负性等方面的差异诱发了大量的结构缺陷和较高的无序程度，从而增加额外的储钠活性位[3]；再次，硫原子的共价半径为 102 pm，明显高于碳原子的 77 pm，可以起到扩张层间距和促进 Na^+脱/嵌的功能[4]；最后，规则的微球形貌也有利于保证电极材料在大电流充/放电过程中的结构稳定性[16]。



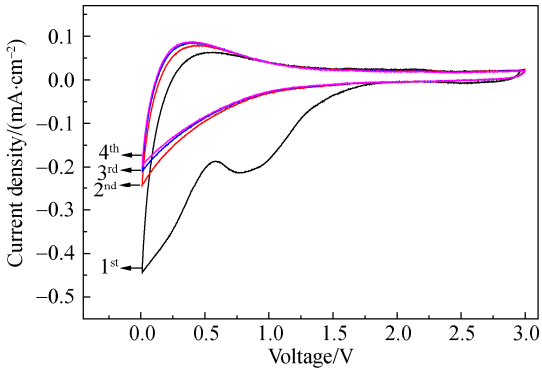
(a) Galvanostatic charge/discharge curves

(b) Cyclic performances

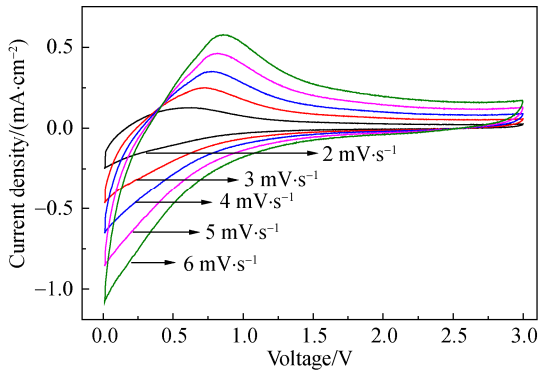
图 5　氮/硫共掺杂硬碳微球负极的恒流充/放电曲线和循环稳定性

Fig. 5　Galvanostatic charge/discharge curves and the cyclic performances of N/S co-doped hard carbon micro-spheres anode

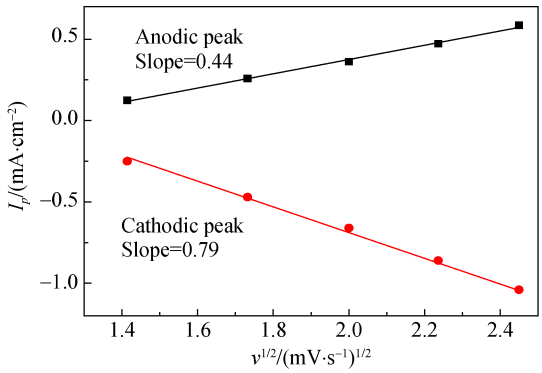
图 6a 为氮/硫共掺杂硬碳微球负极在扫速为 1 mV/s 时的前 4 圈 CV 曲线。由图 6a 可知，在首圈扫描过程中，分别在 0.5 V 出现了 1 个氧化峰，在 0 和 0.7 V 出现了 2 个还原峰。其中 0.5 V 的氧化峰归因于 Na^+从硬碳结构中的脱出过程，而 0 V 和 0.7 V 的还原峰则分别对应于 Na^+在硬碳结构中的嵌入过程和 SEI 膜的形成[14]。在后续 3 圈循环过程中，在 0.7 V 时的还原峰消失，且 CV 曲线逐渐重合，表明氮/硫共掺杂的硬碳微球负极具有较高的循环稳定性。为了进一步了解 Na^+在电极中的扩散过程，对不同扫速的 CV 曲线进行了动力学分析。



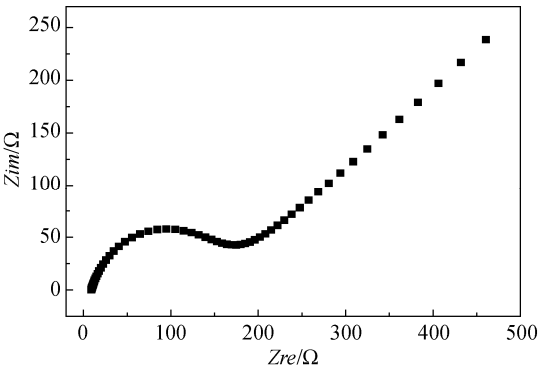
(a) CV curves at 1 mV/s



(b) CV curves at different scanning rates



(c) Line relationships between I_p and $v^{1/2}$



(d) Nyquist plot

图 6 氮/硫共掺杂硬碳微球负极在不同圈数和扫速时的 CV 曲线、I_p 和 $v^{1/2}$ 对应的线性关系及 Nyquist 曲线

Fig. 6 CV curves at different cycles and different scanning rates, the corresponding line relationships between I_p and $v^{1/2}$, Nyquist plot of N/S co-doped hard carbon micro-spheres anode

如图 6b 所示，随着扫速的增加，氧化峰和还原峰的峰值电流密度(I_p)和峰面积均逐渐增大，同时，氧化峰值电位向右移动，该现象主要由电极的扩散极化而引起的[17]。通过分别对氧化、还原峰的 I_p 和扫速的平方根($v^{1/2}$)关联作图，可发现二者之间具有良好的线性关系(图 6c)，表明扩散过程进行得最慢，是整个电极反应的决速步。此外，根据 Randles-Sevcik 公式可计算得到氮/硫共掺杂硬碳微球负极的 Na^+脱出和嵌入过程的扩散系数分别为 2.6×10^{-9} 和 8.5×10^{-9} cm^2/s，高于文献中未掺杂硬碳的 4.8×10^{-10} 和 1.3×10^{-9} cm^2/s[14,18]。由图 6d 中的交流阻抗图谱可知，氮/硫共掺杂硬碳微球负极的内阻和电荷转移电阻分别为 9 和 148 Ω，分别小于文献中未掺杂硬碳负极的 12 和 175 Ω，表明氮/硫共掺杂硬碳微球负极具有更快的离子迁移率和更小的极化[18–19]。

3 结论

通过水热碳化成球和后续热解反应，从过期废药复方阿胶浆中提取得到了氮/硫共掺杂的硬碳微米球材料，并研究了其结构、形貌、元素组成及电化学储钠性能。结果表明，所得到的碳材料呈现平均直径约为 4.3 μm 的光滑微球形貌，氮/硫元素均匀地分布在碳微球；在 0.5 和 1.0 A/g 各循环 500 圈时，碳微球负极材料的可逆放电比容量分别稳定在 225 和 180 mAh/g，即使在电流密度高达 2.0 A/g 循环 1 000 圈时，放电比容量仍维持在 108 mAh/g，表现了良好的高倍率循环储钠稳定性。

参考文献:

[1] 潘都, 戚兴国, 刘丽露, 等. 钠离子电池正负极材料研究新进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 479–498.
PAN Du, QI Xingguo, LIU Lilu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(4): 479–498.

[2] CHEN P, YANG J, LI S, et al. Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor[J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 249–256.

[3] AN H, LI Y, GAO Y, et al. Free-standing fluorine and nitrogen co-doped graphene paper as a high-performance electrode for flexible sodium-ion batteries[J]. Carbon 2017, 116(5): 338–346.

[4] JING M, CHEN Z, LI Z, et al. Facile synthesis of ZnS/N, S co-doped carbon composite from Zn metal complex for high-performance sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interf, 2017, 10(1): 704–712.

[5] CHOI C H, PARK S H, WOO S I. Binary and ternary doping of nitrogen, boron, and phosphorus into carbon for enhancing electrochemical oxygen reduction activity[J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 7084–7091.

[6] CHEN Y, LI J, LAI Y, et al. Nanospace confined N,P co-doped carbon

foams as anode for highly reversible and high capacity sodium ions batteries[J]. J Electr Chem, 2018, 810(1):207–215.

[7] 李朋, 谭明慧, 刘军, 等. 水热法硼磷改性多孔炭及其电化学性能研究[J]. 化学通报, 2014, 77(6): 534–538.
LI Peng, TAN Minghui, LIU Jun, et al. Chem Bull (in Chinese), 2014, 77(6): 534–538.

[8] YANG Y, HE J, HUANG Z, et al. Analysis of hexavalent chromium in colla corii asini with on-line sample pretreatment valve-switching ion chromatography[J]. J Chromatography A, 2013, 1305(1): 171–175.

[9] 朱海芳, 海娟, 张路,等. 复方阿胶浆药理作用研究进展[J]. 中国药物评价, 2013, 30(3): 135–137.
ZHU Haifang, HAI Juan, ZHANG Lu, et al. Chin J Drug Evaluation (in Chinese), 2013, 30(3): 135–137.

[10] 医药行业分析(2010年), https://wenku.baidu.com/view/730b6957ae45b307e87101f69e3143323968f588.html.

[11] 徐晶, 岑嘉玲, 上海市部分居民就诊后药品剩余成因探究[J], 中国医疗管理科学, 2017, 7(1): 67–70.

[12] 荣令睿, 东阿阿胶投资分析报告, https://wenku.baidu.com/view.dfca01c949649b6648d7476d.html?from=search.

[13] WANG Q, HONG L, CHEN L, et al. Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 152(12): 43–50.

[14] LI Y, Hu Y, TIRIRICI M M, et al. Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6: 1600659(1-9).

[15] SEVILLA M, FIERTESA B. Direct synthesis of highly porous interconnected carbon nanosheets and their application as high-performance supercapacitors[J]. ACS Nano, 2014, 8: 5069–5078.

[16] LI Y, XU S, WU X, et al. Amorphous monodispersed hard carbon micro-spherules derived from biomass as a high performance negative electrode material for sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(1): 71–77.

[17] 孟瑞晋, 侯宏英, 刘显茜, 等. 反应时间对二氧化钛纳米管阵列的形成及脱嵌Li^+性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(6):836–840.
MENG Ruijin, HOU Hongying, LIU Xianxi, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(6): 836–840.

[18] PRABAKAR S J R, JEONGe J, PYO M. Nanoporous hard carbon anodes for improved electrochemical performance in sodium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2015, 161: 23–31.

[19] 侯宏英, 段继祥, 廖启书, 等. 多级ZnO纳米片/Fe负极的制备及锂电性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 35–39.
HOU Hongying, DUAN Jixiang, LIAO Qishu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 35–39.