参赛学生姓名：陈诺

中学：杭州外国语学校

省份：浙江省

国家/地区：中国

指导老师姓名：王雪

指导老师单位：杭州外国语学校

论文题目：

低温高性能硬碳钠离子电池负极材料研发

2026 S.-T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖论文公示

低温高性能硬碳钠离子电池负极材料研发

陈诺

摘要：针对草本生物质低温热解过程中碳骨架重排和表面/孔结构演化难以精准调控的问题，本研究考察了三类热响应添加剂对草本生物质衍生硬碳储钠性能的影响。以象草为模型前驱体，经酸洗后分别加入质量分数为 2.5%的单质硫（S）、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷（DMDPB）和 4,4′-双马来酰亚胺基二苯基甲烷（BDM），再按 200、500 和 900 °C 分段保温程序进行热处理；同时以南荻为第二种前驱体，考察单质硫添加的可迁移性。在 30 mA g^{-1}条件下，象草基对照样品 XC 的首次库仑效率（ICE）和第 3 圈放电比容量分别为 60.62%和 159.25 mAh g^{-1}；XC-S、XC-DMDPB 和 XC-BDM 对应数值分别为 66.11%/194.38 mAh g^{-1}、69.19%/204.43 mAh g^{-1}和 71.53%/211.53 mAh g^{-1}。南荻加硫样品 ND-S 的首次库仑效率由 ND 的 40.29%提高至 73.36%，第 3 圈放电比容量由 115.73 提高至 264.87 mAh g^{-1}。ND-S 在第 131 圈的放电比容量为 248.74 mAh g^{-1}，以第 3 圈为基准的容量保持率为 93.91%，该圈库仑效率为 99.70%。XRD 与 Raman 结果显示，硫添加伴随表观层间距略增及 D/G 相对强度发生变化；在统一 SAXS 模型和拟合区间下，等效孔径由 1.84 减小至 1.11 nm。以 0.1 V 为界，ND-S 的低电压放电容量由 23.6 增加至 119.8 mAh g^{-1}，占总放电容量的比例由 20.4%提高至 45.2%，贡献约 64.5%的放电容量增量。加入硫以后 BET 比表面积由 520.80 降至 148.39 m^2 g^{-1}。上述结果表明，热响应添加剂与草本生物质基硬碳早期循环性能的提升相关；南荻体系中，主要体现为低电压区贡献增强，局部碳结构、孔隙特征尺度及比表面积的变化，为较低温度下的硬碳结构调控提供实验依据。

关键词：钠离子电池；草本生物质；硬碳；低温碳化；热响应添加剂；低电压容量

2026 S.-T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖公示

Development of High-Performance Hard Carbon Anodes for Sodium-Ion Batteries via Low-Temperature Carbonization

Abstract：Controlling carbon skeleton rearrangement and the evolution of surface and pore structures during low-temperature pyrolysis of herbaceous biomass remains challenging. This study investigated the effects of three thermally responsive additives on the sodium storage performance of biomass-derived hard carbon. Acid-washed elephant grass was used as the model precursor and mixed with 2.5 wt% elemental sulfur (S), 2,3-dimethyl-2,3-diphenylbutane (DMDPB), or 4,4′-bismaleimidodiphenylmethane (BDM), followed by heat treatment with successive holds at 200, 500, and 900 °C. Nandi was used as a second precursor to evaluate whether the benefits of sulfur addition extended to another biomass. At 30 mA g^{-1}, the initial Coulombic efficiency (ICE) and third-cycle discharge specific capacity of the elephant-grass-derived control (XC) were 60.62% and 159.25 mAh g^{-1}, respectively. The corresponding values were 66.11% and 194.38 mAh g^{-1} for XC-S, 69.19% and 204.43 mAh g^{-1} for XC-DMDPB, and 71.53% and 211.53 mAh g^{-1} for XC-BDM. For the Nandi-derived samples, sulfur addition increased the ICE from 40.29% (ND) to 73.36% (ND-S) and the third-cycle discharge specific capacity from 115.73 to 264.87 mAh g^{-1}. At cycle 131, ND-S delivered a discharge specific capacity of 248.74 mAh g^{-1}, retaining 93.91% of its third-cycle value, with a Coulombic efficiency of 99.70% at that cycle. X-ray diffraction and Raman spectroscopy indicated a slight increase in apparent interlayer spacing and a change in relative D- and G-band intensities. Under the same small-angle X-ray scattering model and fitting range, the equivalent pore diameter decreased from 1.84 to 1.11 nm. Using 0.1 V as the boundary, the low-voltage discharge capacity increased from 23.6 to 119.8 mAh g^{-1}, and its share of the total discharge capacity rose from 20.4% to 45.2%, accounting for approximately 64.5% of the capacity increase. The BET specific surface area decreased from 520.80 to 148.39 m^2 g^{-1} after sulfur addition. These results associate thermally responsive additives with improved early-cycle performance of hard carbon derived from herbaceous biomass. In the ND/ND-S comparison, the improvement was accompanied by a greater low-voltage capacity contribution and changes in local carbon structure and characteristic pore size, providing experimental support for structural control of hard carbon prepared at relatively low temperatures.

Keywords: sodium-ion batteries; herbaceous biomass; hard carbon; low-temperature carbonization; thermally responsive additives; low-voltage capacity

2026 S.-T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖公示

目　录

1 引言 **5**
2 实验部分 **5**
2.1 原料与试剂 5
2.2 主要仪器 6
2.3 硬碳材料的制备 6
2.3.1 生物质预处理 6
2.3.2 添加剂混合 6
2.3.3 分段热解与后处理 6
2.4 电极制备与半电池组装 7
2.5 电化学测试与数据处理 7
2.6 材料表征 8
3 结果与讨论 **8**
3.1 象草基硬碳中不同添加剂的性能比较 8
3.2 单质硫对南荻基硬碳性能的影响 9
3.3 ND 与 ND-S 的结构特征及储钠行为 11
3.3.1 扫描电子显微镜（SEM） 11
3.3.2 X 射线衍射分析（XRD） 12
3.3.3 拉曼光谱分析（Raman） 13
3.3.4 小角度 X 光散射（SAXS） 14
3.3.5 充放电电压–容量曲线及容量贡献分析 15
3.3.6 氮气吸附与孔结构分析（BET） 16
3.4 结构与储钠行为的关联及可能作用路径 17
4 研究局限性 **17**
5 结论 **17**
参考文献 18

2026 S.-T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖论文公示

1 引言

钠离子电池因钠资源丰富、原料分布广和潜在成本较低，被认为是面向规模化储能等场景的重要候选技术。与锂离子电池中常用的石墨负极不同，石墨在常规酯类电解液中的可逆储钠能力有限；硬碳由弯曲、缺陷化并呈乱层堆积的碳层构成，兼具较大的平均层间距、较低的储钠电位和可观的可逆容量，因此是目前较具应用潜力的钠离子电池负极材料之一[1–3]。

硬碳的电化学行为受到前驱体组成、热解路径、局部碳结构、碳层堆垛及孔结构等因素共同影响。尤其是首次库仑效率（initial Coulombic efficiency，ICE），既可能受到比表面积和缺陷诱导的电解液分解与固体电解质界面膜形成影响，也与电极润湿、离子去溶剂化以及不可逆钠俘获等界面过程相关[2]。这些因素共同决定可利用的储钠空间及其电化学响应，因此需要结合结构表征与电压分区容量分析讨论性能差异。

生物质来源广泛，其天然组成和交联网络为硬碳结构调控提供了基础。降低硬碳制备温度是值得探索的工艺方向，但较低温度下形成的碳骨架、堆垛与孔结构能否提供足够的可逆储钠容量，仍需通过具体前驱体体系验证。原子尺度模拟研究表明，前驱体网络及其芳香性、杂原子组成能够影响碳化反应和最终碳结构[4]；竹基硬碳研究进一步显示，前驱体自由基水平的调整可影响碳层发展与闭孔形成，且这一关系并非简单单调变化[5]。这些结果提示，在前驱体热解阶段进行调节，可能成为改善较低温度碳化产物性能的一条途径。

本研究基于热响应添加剂可能参与前驱体缩聚或碳骨架重排的假设，选择单质硫、DMDPB 和 BDM 进行比较。三者具有不同的潜在反应特征：单质硫在加热条件下可发生环开裂并形成活性硫链物种；DMDPB 可在较高温度下发生 C–C 键均裂并形成碳中心自由基，其自由基反应已在聚合物接枝体系中开展研究[6,7]；BDM 含有两个马来酰亚胺双键，理论上可能参与加成或交联反应。因此，本文统一采用“热响应添加剂”这一名称，不预设三者具有相同的作用机理。

具体来说，本文以 900 ℃作为统一碳化终温，首先比较三类热响应添加剂对象草基硬碳早期循环性能的影响，再在南荻体系中考察硫添加的效果。通过 SEM、XRD、Raman、SAXS 和 BET 表征，并结合第 3 圈充放电电压–容量曲线，分析局部碳结构、孔隙特征尺度与低电压容量之间的关联。研究重点是在同温度对照下评估添加剂改善储钠性能的效果，为较低温度制备路线提供依据。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

南荻和象草购自网络平台，分别取南荻芯部和象草茎部作为前驱体。浓盐酸（HCl，质量分数 36.0%–38.0%）和升华硫（S）购自国药集团化学试剂有限公司；4,4′-双马来酰亚胺基二苯基甲烷（BDM）和 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷（DMDPB）购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司；电解液为 1.0 mol·L^{-1} $NaPF_6$溶于 EC/DEC 混合溶剂（质量比 1:1），购自东莞科路德新能源科技有限公司。导电剂导电炭黑（Super P，电池级）购自东莞科路德新能源科技有限公司；粘结剂羧甲基纤

2025 S. T. Yau High School Science Award
仅用于2026年丘成桐中学科学奖论文公示

维素钠（CMC，USP 级）购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司；丁苯乳液（SBR，50 wt%）购自日本瑞翁；集流体铜箔（Cu，厚度 12μm）购自深圳市科晶智达科技有限公司；电池隔膜采用玻璃纤维滤纸（Whatman GF/C，型号 1822-090），购自英国沃特曼有限公司；金属钠片（Na，分析纯 AR）购自国药集团化学试剂有限公司；氩气 40L，高纯，浙江巨伦气体有限公司。

2.2 主要仪器

真空干燥箱（DZF-6030A）和电热鼓风干燥箱购自上海一恒科学仪器有限公司；管式炉（OTF-1200X）购自合肥科晶材料技术有限公司；手套箱（UNIlab）购自德国 MBRAUN；扣式电池切片机（MSK-T10）购自深圳市科晶智达科技有限公司；行星式球磨机（QM-3SP2）购自南京南大仪器有限公司；双级旋片式真空泵（VRD-8）购自浙江飞越机电有限公司；生物质初步粉碎使用美的破壁料理机(MJ-BL1206A)；武汉蓝电电子股份有限公司生产的 CT3002A 电池测试系统与深圳市新威尔电子有限公司生产的 CTE-4000-5V 电池测试系统、深圳市科晶智达科技有限公司生产的 MSK-110 液压纽扣电池封口机、瑞士 METTLER TOLEDO 公司生产的 JY-1002 分析天平与北京赛多利斯仪器有限公司生产的 BSA224S 分析天平；材料结构与形貌表征方面，采用了日本日立（Hitachi）公司生产的 SU8010 场发射扫描电子显微镜（SEM）、日本理学（Rigaku）公司生产的 MiniFlex 600 X 射线衍射仪（XRD）、HORIBA 公司生产的 LabRAM HR Evolution 高分辨率拉曼光谱仪、美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2460 全功能多用气体吸附仪（BET/孔径分析）以及法国 Xenocs 公司生产的 Xeuss 2.0 小角 X 射线散射仪（SAXS）。

2.3 硬碳材料的制备

2.3.1 生物质预处理

生物质前驱体的预处理过程包含清洗、干燥、粉碎以及酸洗步骤。将所选生物质用去离子水清洗并沥去表面水分，在 80°C 烘箱中干燥 12 h。将干燥后的样品撕碎，机械粉碎 2 min，并通过 150 目筛。取 100 mL 质量分数为 37%的盐酸加入 900 mL 水中配制酸洗液；将生物质粉末与酸洗液按固液比 1:20–1:10 混合，在 70 °C 下磁力搅拌 12 h。抽滤后用水洗涤至滤液接近中性，即 pH=7。随后在 80 °C 烘箱中干燥 12 h，再转入 120°C，0.1mbar 的真空烘箱干燥 12 h。

2.3.2 添加剂混合

酸洗后的前驱体与热响应添加剂通过高能球磨方式实现物理层面的均匀分散。将酸洗并干燥后的生物质粉末与添加剂混合，添加剂名义质量分数均为前驱体干基质量的 2.5%。将直径为 5mm 的氧化锆球与样品按 10:1 的质量比混合后放入球磨罐中，以 400 r min^{-1}球磨 8h。

2.3.3 分段热解与后处理

将混合后的前驱体 10g 装入坩埚并置于管式炉中，在持续氩气保护下热处理。室温下通气 2 h 后，以 2 °C min^{-1}升温至 200 °C 并保温 1 h；随后以 2 °C min^{-1}升温至 500 °C 并保温 1 h；再以 2 °C min^{-1}升温至 900 °C 并保温 2 h。热处理结束后在氩气保护下自然冷却至室温。

2026 S.T.Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖公示

将直径为 5 mm 的氧化锆球与所得碳化产物按 10:1 的质量比混合后放入球磨罐中以 400 r min^{-1}球磨 8 h。样品命名和组成见表 1。

表 1 样品命名及名义制备条件。添加量均以酸洗后生物质前驱体干基质量计。

样品	前驱体	添加剂	名义添加量	热处理程序
XC	象草茎	无	0	200 °C/1 h → 500 °C/1 h → 900 °C/2 h
XC-S	象草茎	单质硫	2.5 wt%	同 XC
XC-DMDPB	象草茎	DMDPB	2.5 wt%	同 XC
XC-BDM	象草茎	BDM	2.5 wt%	同 XC
ND	南荻芯	无	0	同 XC
ND-S	南荻芯	单质硫	2.5 wt%	同 XC

2.4 电极制备与半电池组装

将活性材料、导电炭黑与复合粘结剂（CMC 与 SBR）按干重质量比 8:1:1 进行配制，其中 CMC 与 SBR 的干重质量比为 1:1。首先，将活性材料与导电炭黑在研钵中干混 20min 以实现初步分散；随后，按比例加入 1.5wt%的 CMC 水溶液，以 2000rpm 离心 5min，连续重复该步骤 3 次，形成初级浆料；最后加入 4wt%的 SBR 水乳液，以 1500rpm 离心 3min，连续重复该步骤 2 次。

采用间隙为 50 μm 的刮刀将浆料均匀涂覆于厚度为 12 μm 的铜箔表面，置于 80 ℃真空烘箱中干燥 12 h。干燥后的极片未进行辊压，经冲片机裁切成直径为 12 mm（面积为 1.13 cm^2）的圆形电极。挑选其中活性物质实际面载量为（1.00 ± 0.14）mg cm^{-2}的样品用于半电池组装。

半电池在充氩气的手套箱（水、氧含量均低于 0.1ppm）中进行组装，选用 CR2032 型扣式电池。依次组装负极壳、硬碳工作电极、玻璃纤维隔膜（Glass Fiber，直径 16 mm）、滴加适量电解液、金属钠对/参比电极、垫片、弹簧片和正极壳，并进行封装。封装完成后的扣式电池在测试前于室温下静置 12h。

2.5 电化学测试与数据处理

半电池在 30 ℃下进行恒流充放电测试，电压窗口为 0.001–3.0 V（vs. Na^+/Na）。本文采用 300 mAh g^{-1}作为倍率换算的基准比容量，即 1 C 对应 300 mA g^{-1}，0.1 C 对应 30 mA g^{-1}。该数值用于定义测试倍率，不作为材料理论容量。

首次库仑效率（ICE）定义为首圈充电（脱钠）比容量（充电过程，0.001 V–3.0 V）与首圈放电（嵌钠）比容量（放电过程，3.0 V–0.001 V）的比值。计算公式为:

$$\mathrm{ICE} = \frac{Q_{\text{升压 (0.001V→3.0V)}}}{Q_{\text{降压 (3.0V→0.001V)}}} \times 100\%$$

2026 S.T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖论文公示

所有样品均组装至少 4 个平行电池，本文展示代表性电池的电化学曲线及性能数据，未集中报告各指标的均值和离散程度。ND 的早期性能指标及第 3 圈容量分区采用图 2（a）对应电池的数据；后续补充组装的 ND 电池单独用于循环结果展示，不与原电池数据拼接。ND 与 ND-S 的容量保持率均以各自同一电池第 3 圈的放电比容量为基准计算，其中补充 ND 电池评价至第 80 圈，ND-S 电池评价至第 131 圈。

ND 与 ND-S 的第 3 圈放电容量以 0.1 V 为统一分界，分别统计高于 0.1 V 的斜坡区容量及 0.1 V 至实际放电终点的低电压区容量。统一保留一位小数。0.1 V 的分区仅用于电化学比较，不作为不同储钠机制的分界[3]。

2.6 材料表征

采用 SEM 观察 ND 与 ND-S 的颗粒形貌。采用 XRD 比较碳层堆垛特征，并由(002)宽峰位置估算表观层间距，计算使用 Cu Kα 波长 λ＝0.15406 nm。Raman 激发波长为 532 nm，每个样品采集三个测点；各测点分别进行直线基线校正后计算 D 带与 G 带的峰高比，报告均值±标准差。光谱进行归一化处理并纵向平移，以便比较。SAXS 数据，采用幂律＋等效球形散射＋常数背景模型，主拟合区间为 0.03–0.40 $Å^{-1}$，以 D＝2R 表示模型等效孔径，并比较其他拟合区间。氮气吸附‐脱附测试温度为 77 K，比表面积采用 Brunauer–Emmett–Teller（BET）方法计算，微孔体积采用 t-plot 方法获得，总孔容取接近饱和蒸气压处的单点吸附孔容。

3 结果与讨论

3.1 象草基硬碳中不同添加剂的性能比较

早期循环中的储钠容量与首次库仑效率是评估电池负极材料的重要指标。图 1 给出了 XC、XC-S、XC-DMDPB 和 XC-BDM 样品在 30 mA g^{-1}条件下的代表性循环结果。对照样品 XC 的 ICE 为 60.62%，第 3 圈放电比容量为 159.25 mAh g^{-1}。加入 2.5 wt%单质硫后，XC-S 的 ICE 为 66.11%，较 XC 提高 5.49 个百分点；第 3 圈放电比容量为 194.38 mAh g^{-1}，较 XC 提高 22.06%。XC-DMDPB 的 ICE 和第 3 圈放电比容量分别为 69.19%和 204.43 mAh g^{-1}，较 XC 分别提高 8.57 个百分点和 28.37%。XC-BDM 对应数值为 71.53%和 211.53 mAh g^{-1}，较 XC 分别提高 10.91 个百分点和 32.83%。

2026 S. T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖公示

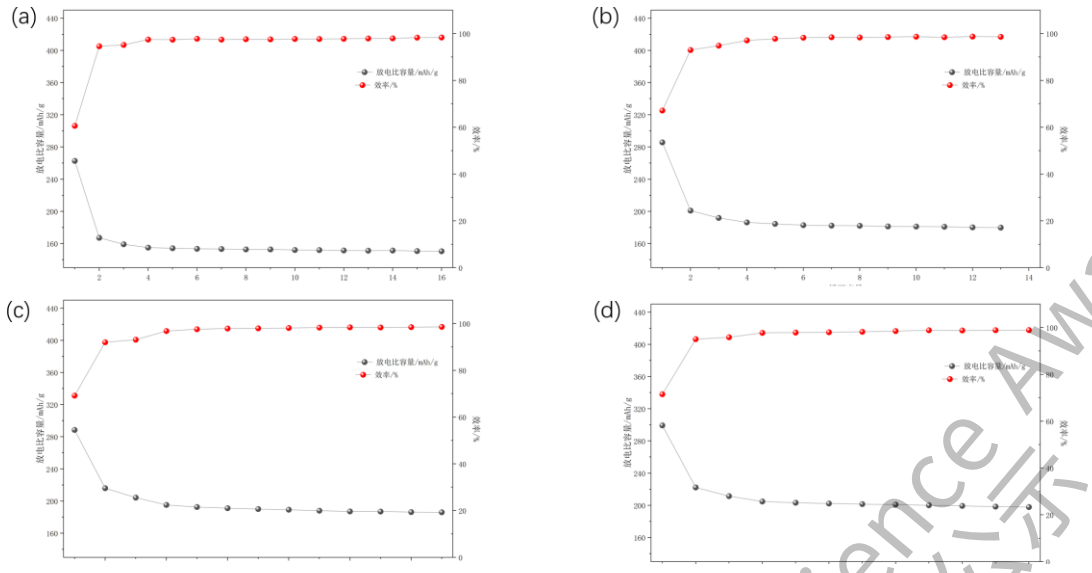


图 1 象草基硬碳样品在 30 mA g^{-1}条件下的循环结果：（a）XC；（b）XC-S；（c）XC-DMDPB；（d）XC-BDM。灰色曲线为图中标注的放电比容量，红色曲线为库仑效率。

在 900 ℃碳化终温、2.5 wt%添加量及现有电池数据范围内，三个添加剂样品的 ICE 和第 3 圈放电比容量均高于 XC，数值顺序为 XC-BDM > XC-DMDPB > XC-S > XC。这说明三类添加剂均可改善本组象草基硬碳的早期储钠表现，但不同化学结构的添加剂可能通过不同路径影响成碳过程。

3.2 单质硫对南荻基硬碳性能的影响

为考察单质硫添加效果能否迁移至另一种草本前驱体，进一步比较了 ND 与 ND-S。图 2（a）、（b）显示，原 ND 电池的首次库仑效率（ICE）为 40.29%，第 3 圈放电比容量为 115.73 mAh g^{-1}；ND-S 的 ICE 提高至 73.36%，增加 33.07 个百分点（相对提高 82.08%），第 3 圈放电比容量达到 264.87 mAh g^{-1}，增加 149.14 mAh g^{-1}（相对提高 128.87%）。在本研究的制备与测试条件下，单质硫对南荻体系首次库仑效率及早期放电比容量的改善幅度高于象草体系，表明其改善作用具有一定的跨前驱体可迁移性。

2026 S. T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖论文公示

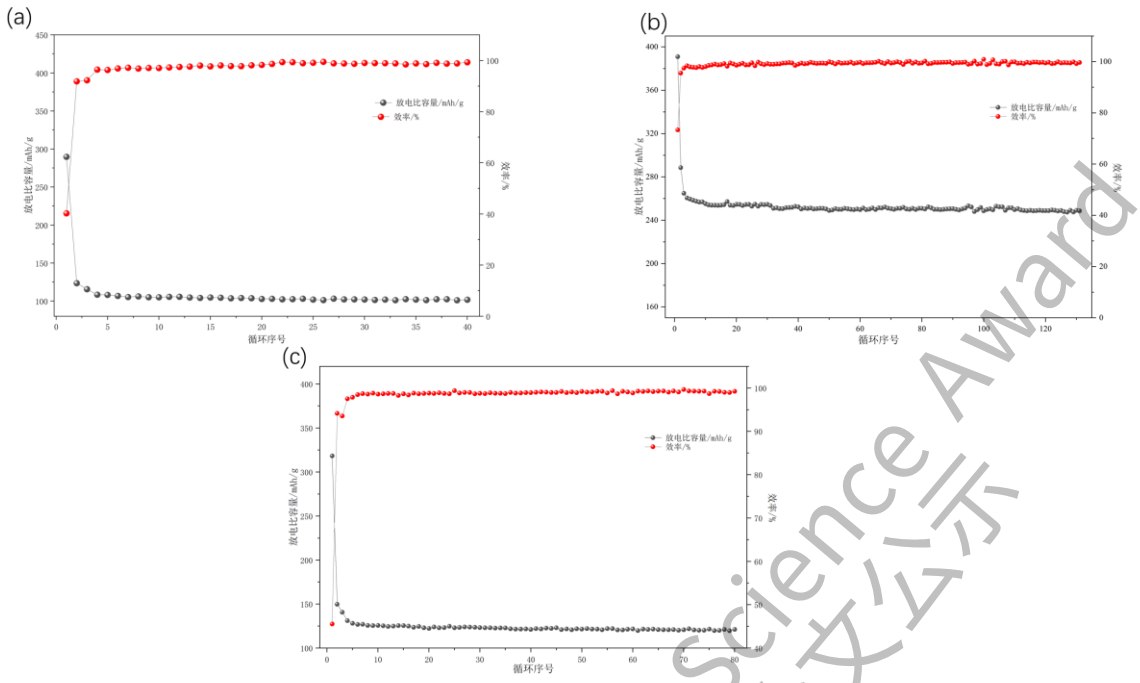


图 2 南荻基硬碳样品在 30 mA g^{-1}条件下的循环性能：（a）原 ND 电池；（b）ND-S 电池；（c）后续补充组装的 ND 电池。灰色曲线为放电比容量，红色曲线为库仑效率。（a）与（c）来自不同电池，数据独立展示，未进行拼接。ND 的首次库仑效率、第 3 圈容量及图 7、表 3 均采用（a）对应电池的数据。测试中断及补充组装情况见正文；不同循环终点的容量保持率不作直接比较。

进一步的循环测试表明，ND-S 在具有较高储钠容量的同时，也表现出较好的容量保持能力。在 30 mA g^{-1}条件下，ND-S 第 131 圈的放电比容量仍达到 248.74 mAh g^{-1}，相对于第 3 圈的 264.87 mAh g^{-1}，容量保持率为 93.91%；对应充电比容量为 247.99 mAh g^{-1}，库仑效率为 99.70%。这些结果表明，ND-S 的性能改善不仅体现在较高的首效和早期容量，还体现在百余圈循环后仍能维持较高的可逆储钠容量。较高的容量保持率与接近 100%的末圈库仑效率共同反映出，该电池在所测试循环范围内具有较好的容量稳定性和充放电可逆性。

第一批 ND 电池在约 40 圈时因外部操作中断测试，重新接入后记录出现异常，因此恢复测试后的异常数据不用于循环性能评价。为补充考察 ND 的循环表现，随后采用相同材料制备条件下获得的 ND 样品另行组装电池开展测试，结果如图 2（c）所示。该补充电池第 80 圈的放电比容量为 121.19 mAh g^{-1}，相对于同一电池第 3 圈的 140.73 mAh g^{-1}，容量保持率为 86.12%；对应充电比容量为 120.30 mAh g^{-1}，库仑效率为 99.26%。由于补充电池的测试开始时间较晚，截至本次数据整理时完成的循环圈数少于 ND-S。两者累计循环圈数的差异不代表循环寿命的差异，本文不直接比较不同测试终点的容量保持率。图 2（a）与（c）分别对应首次组装和后续补充组装的 ND 电池，数据独立展示，未进行拼接；本文 ND 的首次库仑效率、第 3 圈容量及图 7、表 3 的分析均采用图 2（a）对应电池的数据。

综合上述结果，硫添加在两种草本前驱体中均改善了早期储钠表现，其中南荻体系的改善幅度更大，且 ND-S 在后续循环中保持了较高容量。这提示添加效果具有一定的跨前驱体可迁移性，同时受到前驱体特征的影响。由于本批样品的组成、灰分及热解产率未作系统测定，本文不进一步将改善幅度差异归因于某一组成因素。现有循环结果主要基于代表性电池，循环表现的重复性

2026 S. T. Yau High School Science Award 仅用于2026年丘成桐中学科学奖论文公示

仍需结合平行电池统计进一步验证。首效改善与表面、孔结构变化之间的关联将在后续氮气吸附分析中讨论。

3.3 ND 与 ND-S 的结构特征及储钠行为

3.3.1 扫描电子显微镜（SEM）

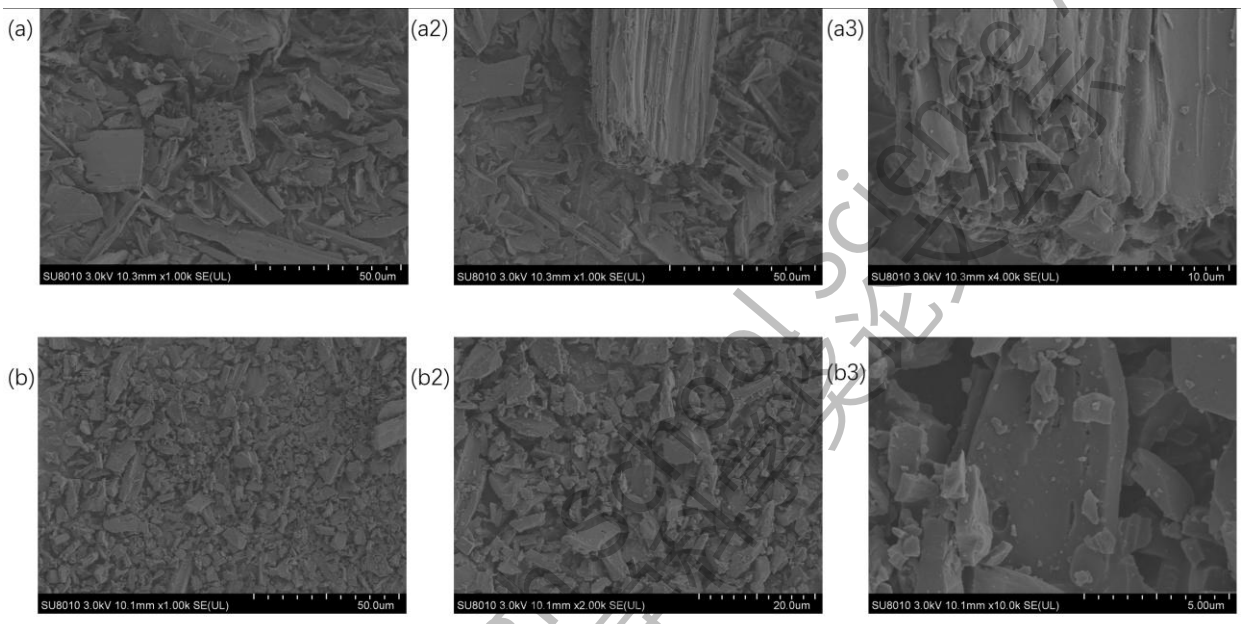


图 3 ND 与 ND-S 样品的 SEM 图像：（a、a2、a3）ND；（b、b2、b3）ND-S。图中保留各视场原始标尺和放大倍数，仅用于定性形貌比较。

SEM 图像显示了硫添加后南荻基硬碳颗粒形貌的差异。如图 3 所示，在相同的 1.00 k 放大倍数下，ND 样品中可观察到较多尺寸较大的片状/纤维状碎片，并保留部分植物组织特征；ND-S 样品整体呈现更细碎的颗粒集合。更高放大倍数图像显示，两组样品均包含不规则片状颗粒和局部孔洞或沟槽。不过颗粒形貌更细碎与 BET 面积降低并不矛盾，两者反映的结构尺度不同。无法用 SEM 中的可见孔洞代替微孔或闭孔证据。

2026 S. T. Yau High School Science Award
仅用于2026年丘成桐中学科学奖论文评审

3.3.2 X 射线衍射分析（XRD）

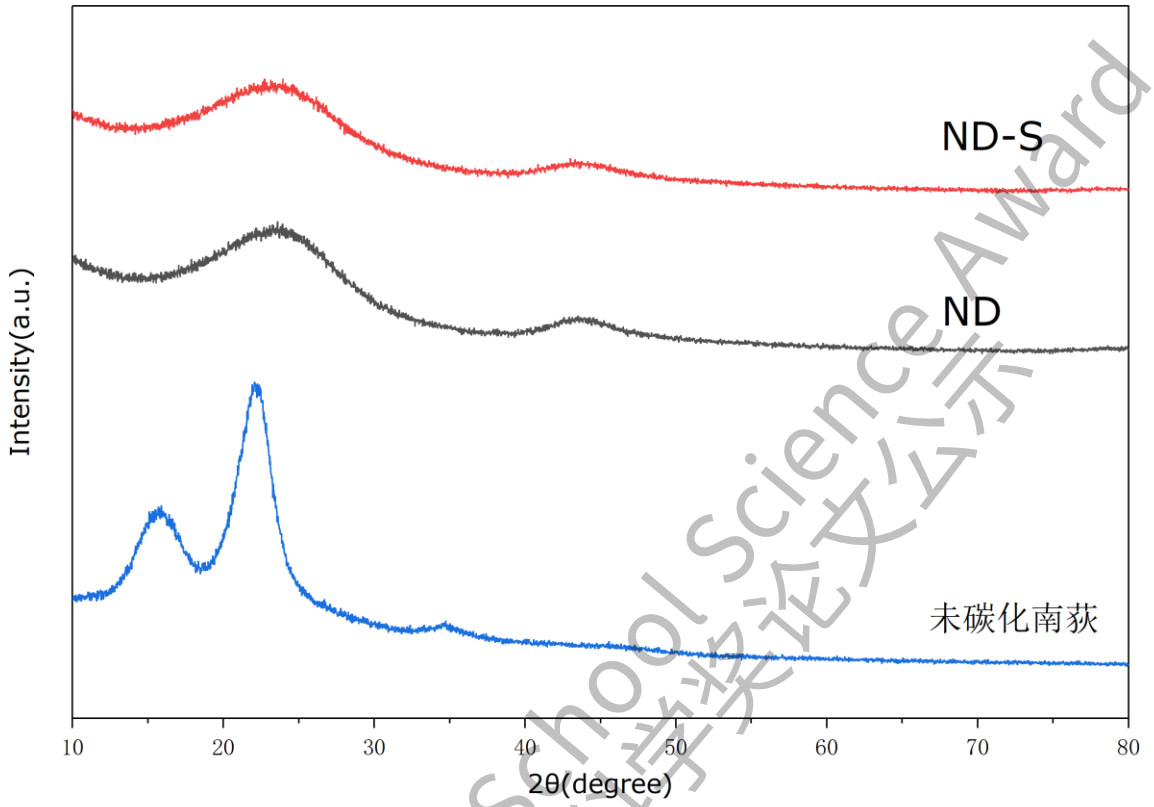


图 4 未碳化南荻、ND 与 ND-S 的 XRD 图谱。各曲线纵向平移以便观察。

图 4 比较了未碳化南荻、ND 与 ND-S 的 XRD 图谱。两种碳化样品均呈现约 24°和 43°附近的宽峰，可分别归属于乱层碳的(002)与(100)衍射特征[3]。ND-S 的 002 峰位经过拟合后在 23.5°，层间距为 3.78Å；而 ND 的 002 峰位经过拟合后在 23.7°，层间距为 3.75Å。这一变化趋势可能是因为热响应添加剂引入而改变了硬碳材料的堆垛结构。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

式中 λ 为 X 射线波长，θ 为衍射角的一半，即图谱横坐标 2θ 的一半。

2026 S. T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖论文公示

3.3.3 拉曼光谱分析（Raman）

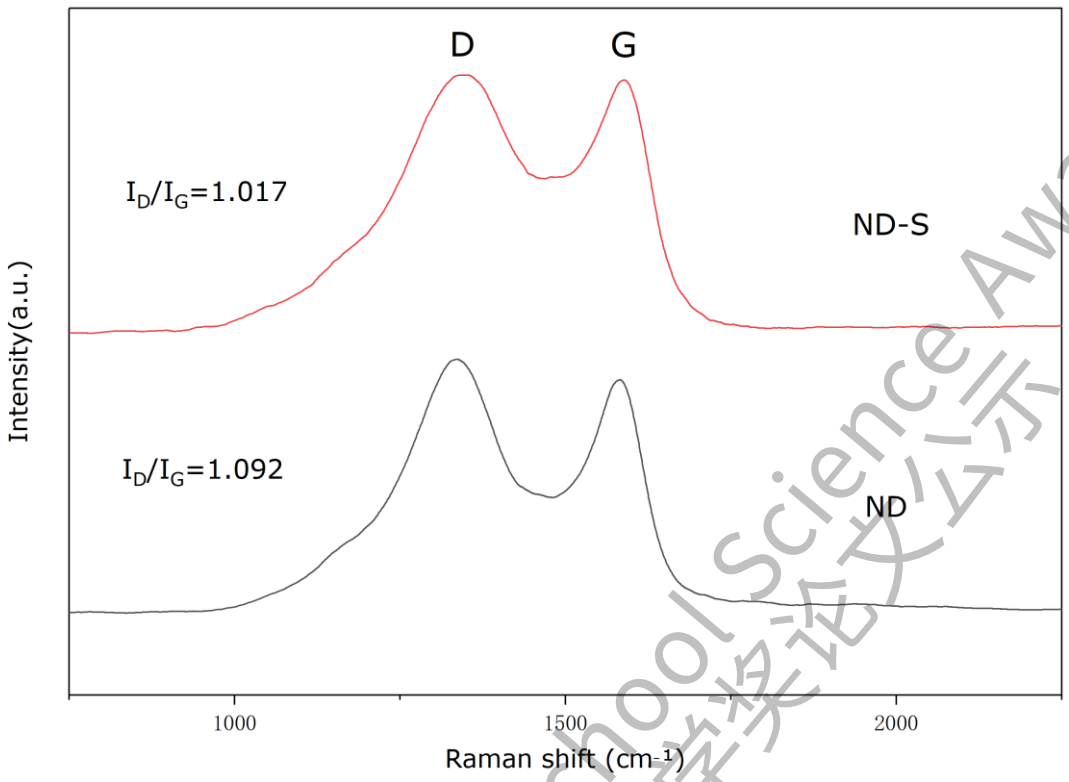


图 5 ND 与 ND-S 的代表性 Raman 光谱。激发波长为 532 nm，光谱经直线基线校正、归一化并纵向平移。正文 D/G 峰高比为三个测点的均值±标准差（n＝3）。

如图 5 所示，ND 与 ND-S 均呈现碳材料的 D 带和 G 带。D 带源于多六元环碳结构中无序的 A1g 呼吸振动模式，G 带与 sp^2碳原子的面内伸缩振动有关；两者的相对强度受 sp^2团簇构型及无序程度共同影响[8]。经直线基线校正后，计算三个测点的 D/G 峰高比均值分别为 1.092 ± 0.005 和 1.017 ± 0.005。ND-S 的 D/G 有所降低，说明硫添加改变了局部碳结构及缺陷相关散射。结合 XRD 所反映的表观层间距略增的结果，可以认为加硫处理同时影响了局部 sp^2碳结构和碳层堆垛结构。同时比较显示 ND-S 的 D 带较宽，这些结果表明硫添加改变了碳骨架的局部结构分布，可能涉及芳香团簇尺寸、悬挂键和缺陷的重新分布。

2026 S.T.Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖论文公示

3.3.4 小角度 X 光散射（SAXS）

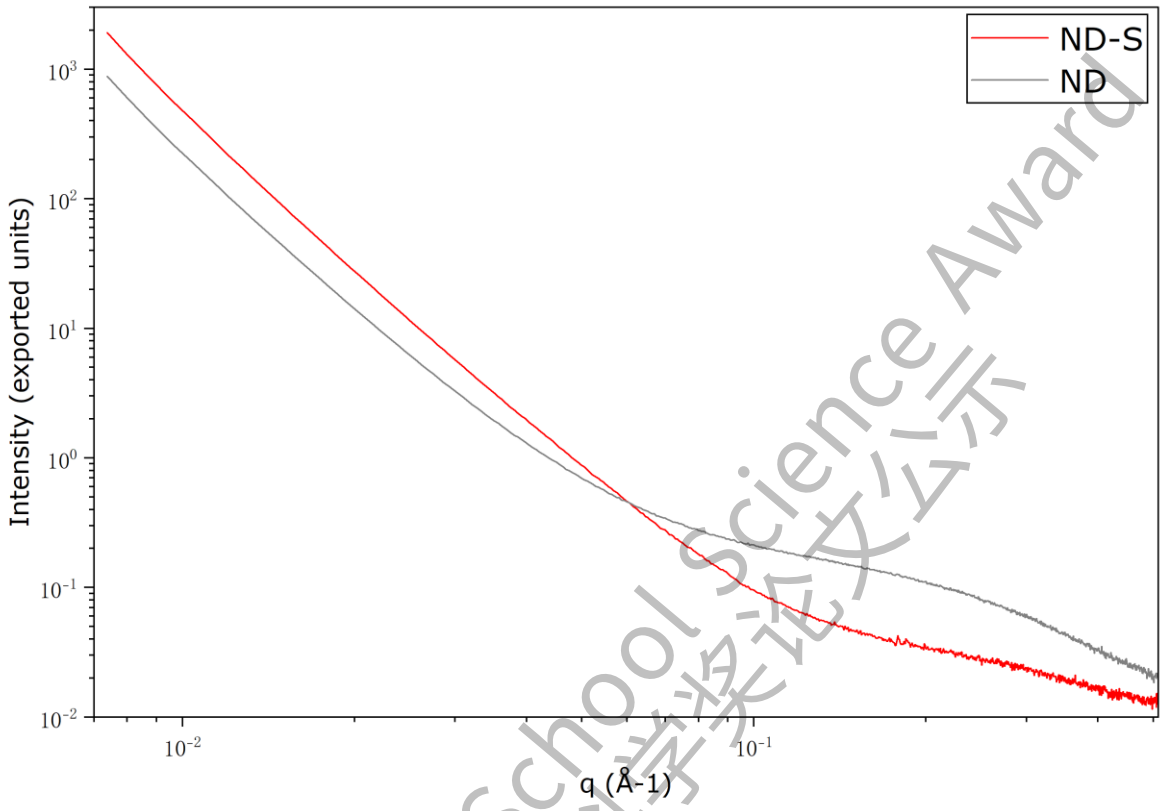


图 6 ND 与 ND-S 经背景扣除和透射校正后的 SAXS 曲线。横坐标为散射矢量 q，纵坐标为散射强度 I(q)，采用双对数坐标；两种样品厚度相同。

SAXS 曲线（图 6）显示，ND 与 ND-S 在不同散射矢量区间呈现不同的相对强度，并且强度在特定散射矢量区间交叉：经背景扣除和透射校正后，ND-S 在低 q 区的散射强度高于 ND，而在较高 q 区低于 ND，说明两者在不同尺度上的散射贡献存在差异。在 2.6 节所述统一模型及 0.03–0.40 Å⁻¹拟合区间下，ND 与 ND-S 的等效孔径分别为 1.84 和 1.11 nm（表 2）。改变拟合区间上限后，等效孔径的绝对值发生变化，但在所考察区间内 ND-S 均小于 ND。该结果提示，硫添加伴随模型所表征的纳米尺度散射结构变化；其数值具有模型与区间依赖性，不能单独用于区分开孔与闭孔或计算闭孔体积。

表 2 不同拟合区间下的 SAXS 模型等效孔径

拟合区间 / Å⁻¹	ND / nm	ND-S / nm
0.03–0.30	2.02	1.00
0.03–0.40	1.84	1.11
0.03–0.50	1.72	1.31

注：采用相同的幂律＋等效球形散射＋常数背景模型，主分析区间为 0.03–0.40 Å⁻¹。表中数值为 D＝2R，不是孔径分布的统计平均值。

2026 S. T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖论文公示

结合 XRD 和 Raman 结果，硫添加后碳层堆垛、局部 sp^2碳结构及 SAXS 特征尺度均发生变化。这些结果为讨论储钠行为差异提供了结构背景，孔结构变化与低电压容量之间的关联进一步通过充放电曲线分析。

3.3.5 充放电电压–容量曲线及容量贡献分析

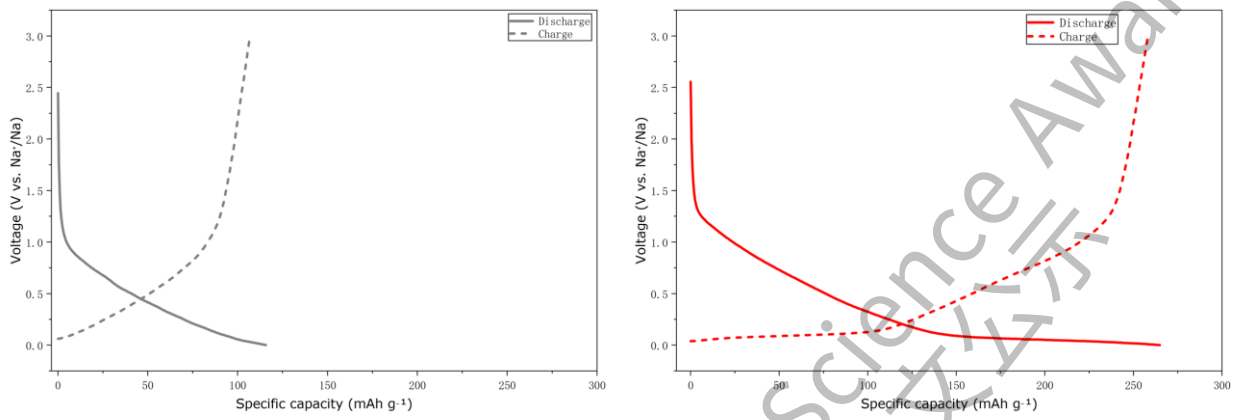


图 7 ND（左）与 ND-S（右）在 30 mA g^{-1}下的第 3 圈充放电电压–容量曲线。电压窗口为 0.001–3.0 V（vs. Na^+/Na），实线与虚线分别表示放电和充电。ND 曲线与图 2（a）对应同一电池，表 3 由本图对应的第 3 圈数据计算。

为进一步分析 900 ℃碳化条件下硫添加对储钠容量分布的影响，对比了 ND 与 ND-S 的第 3 圈恒流充放电曲线（图 7）。ND 的放电曲线主要呈连续倾斜的电压变化，而 ND-S 表现出更明显的低电压平台。放电比容量由 115.7 增加至 264.9 mAh g^{-1}，相应充电比容量由 106.8 增加至 258.2 mAh g^{-1}，表明容量改善也体现在可回收的脱钠容量上。以 0.1 V 为界计算至实际放电终点，ND-S 的低电压容量由 ND 的 23.6 增加至 119.8 mAh g^{-1}，占总放电容量的比例由 20.4%提高至 45.2%；斜坡区容量则由 92.1 增加至 145.1 mAh g^{-1}（表 3）。低电压区贡献约 64.5%的放电容量增量，说明容量提升主要来自低电压区，同时伴随斜坡区容量增加。该比例是对容量增量的分解，不等同于低电压区占 ND-S 总容量的比例。BET 面积降低，但斜坡区容量仍增加，因此斜坡区容量不能简单按 BET 面积解释。结合 SAXS 特征尺度差异，结果支持硫添加可能通过调节孔的尺度分布及其电化学可利用性，增强孔相关储钠贡献的解释；具体贡献仍不能由电压区间唯一归属于某一种储钠机制[3,5]。

2026 S. T. YOU High School Science Award
仅用于2026年优秀科学奖公示

表 3 ND 与 ND-S 的第 3 圈容量及放电分区结果

指标	ND	ND-S
放电比容量 / mAh g^{-1}	115.7	264.9
充电比容量 / mAh g^{-1}	106.8	258.2
斜坡区容量（>0.1 V）/ mAh g^{-1}	92.1	145.1
低电压区容量（≤0.1 V）/ mAh g^{-1}	23.6	119.8
低电压容量占比 / %	20.4	45.2

3.3.6 氮气吸附与孔结构分析（BET）

为比较硫添加前后南荻基硬碳的气体可接近孔结构，对 ND 与 ND-S 进行了氮气吸附–脱附分析。测试温度为 77.35 K，检测报告中的 BET 比表面积、t-plot 参数及吸附孔容列于表 4。ND 与 ND-S 的 BET 比表面积分别为 520.80 和 148.39 $m^2\ g^{-1}$，ND-S 较 ND 降低 71.5%；t-plot 微孔比表面积由 471.08 降至 132.51 $m^2\ g^{-1}$，外表面积由 49.72 降至 15.88 $m^2\ g^{-1}$。上述结果显示，硫添加后氮气可接近的表面积明显减少。

表 4 ND 与 ND-S 的氮气吸附比表面积及孔结构参数

参数	ND	ND-S
BET 比表面积 / $m^2\ g^{-1}$	520.80	148.39
单点吸附孔容 / $cm^3\ g^{-1}$	0.2133	0.0784
t-plot 微孔体积 / $cm^3\ g^{-1}$	0.1796	0.0535
微孔体积占单点吸附孔容 / %	84.2	68.3

注：数据取自氮气吸附检测报告。单点吸附孔容对应 ND 与 ND-S 的相对压力 P/P_0分别为 0.99254 和 0.99210；微孔体积占比由 t-plot 微孔体积与单点吸附孔容之比计算。

孔容变化进一步显示，ND-S 的单点吸附孔容由 ND 的 0.2133 降至 0.0784 $cm^3\ g^{-1}$，降低 63.2%；t-plot 微孔体积由 0.1796 降至 0.0535 $cm^3\ g^{-1}$，降低 70.2%。微孔体积占单点吸附孔容的比例由 84.2% 降至 68.3%，说明氮气可接近微孔的减少更为明显。

结合电化学结果，ND-S 在氮气可接近表面积和孔容降低的同时，首次库仑效率由 40.29%提高至 73.36%，低电压放电容量由 23.6 增至 119.8 mAh g^{-1}。较低的气体可接近表面积与减少电解液接触及首次不可逆消耗的解释相容，但氮气与电解液的孔隙可接近性并不完全相同。斜坡区容量也由 92.1 增至 145.1 mAh g^{-1}，表明容量提升不能简单归因于可接近表面积增大。综合 SAXS 与氮气吸附结果，硫添加可能同时影响孔隙尺度、连通状态及其电化学利用，这为孔结构变化与储钠性能改善之间的联系提供了补充证据，但尚不能据此直接计算闭孔体积。

2026 Shi You High School Science Award
仅用于2026年成桐中学科学奖公示

3.4 结构与储钠行为的关联及可能作用路径

在相同 900 ℃终温下，ND-S 表现出表观层间距略增、D/G 峰高比降低、SAXS 等效孔径减小、BET 面积降低及低电压容量增加的共同变化。由此可推测，硫添加影响了成碳过程中局部碳结构及堆垛、孔隙特征的形成，并降低了比表面积，改变了可利用的储钠空间。Li 等的原子尺度模拟表明，前驱体网络会影响开环、气体释放、成环重排和芳构化等碳化过程[4]；Wang 等在竹基硬碳中发现，适度调节前驱体自由基有助于碳层及闭孔发展，而过量活性位点会产生不同的结构演化结果[5]。这些文献提供了前驱体反应影响成碳结构的依据，但不能替代本体系中具体反应路径的直接证据。

关于硫的作用，Pasternak 和 Vadekar 从热力学及反应机理角度讨论了硫或硫/卤素体系参与烃类氧化脱氢的可能性[9]。该研究涉及的气相及氧化反应条件与本文惰性气氛下的生物质碳化不同，因而仅支持将脱氢相关反应作为候选解释，不能据此认定本文已经发生特定硫自由基反应。DMDPB 的自由基反应文献主要涉及聚合物接枝[6,7]，BDM 则具有双官能加成或交联的结构基础。三类添加剂的反应温区、活性中间体和成碳作用不宜合并为同一种机制。

除热解反应路径外，元素残留、表面化学及电极界面过程也可能影响容量和首次库仑效率。孔内去溶剂化与不可逆钠俘获同样参与硬碳的容量回收过程[2]。因此，本文将结构与电化学结果用于建立相互关联的解释，而不将首效或容量改善全部归因于闭孔数量增加。

本研究的工艺意义在于，在 900 ℃条件下通过添加剂改善草本硬碳的早期储钠表现，其中南获体系的容量增量主要集中于低电压区。这为较低温度制备路线中的结构调节提供了依据。由于未设置更高碳化温度下的未添加对照，现有结果尚不能量化可替代的降温幅度或实际节能收益。

4 研究局限性

本研究采用 900 ℃单一碳化终温和 2.5 wt%单一添加量，所得结论适用于当前样品与测试条件，尚未建立温度和添加量的系统关系。电化学结果来自代表性电池，除早期性能比较外，补充了 ND-S 至 131 圈及另一颗 ND 电池至 80 圈的循环记录。虽然设置了平行电池，但未集中报告各指标的均值、离散程度及多电池循环统计； SAXS 等效孔径依赖所选模型、背景项及拟合区间，不能直接给出闭孔体积或完整孔径分布；按 0.1 V 分区的容量也不是独立分离各储钠机制的结果。由于缺少热解过程中活性中间体、化学态及碳收率的直接证据，本文提出的硫参与成碳调节属于与现有结果相容的解释。后续研究可围绕温度对照、孔结构交叉验证及热解过程表征，进一步检验结构与性能之间的因果关系。

5 结论

本研究在 900 ℃碳化条件下比较了三类热响应添加剂对草本生物质基硬碳的影响。相较于 XC，XC-S、XC-DMDPB 和 XC-BDM 的首次库仑效率由 60.62%分别提高至 66.11%、69.19%和 71.53%，第 3 圈放电比容量由 159.25 分别提高至 194.38、204.43 和 211.53 mAh g^{-1}。硫添加在南获体系中同样有效，ND-S 的首次库仑效率由 40.29%提高至 73.36%，第 3 圈放电比容量由 115.73 提高至 264.87 mAh g^{-1}，表明该处理在两类草本前驱体中均具有改善早期储钠表现的作用。此外，ND-S

2026 Sichuan High School Science Award
仅用于2026年四川省中学生科学奖论文公示

第 131 圈仍具有 248.74 mAh g^{-1}的放电比容量，以第 3 圈为基准的容量保持率为 93.91%，该圈库仑效率为 99.70%，表明所测试电池在百余圈循环后仍保持较高的可逆储钠容量。

ND 与 ND-S 的对比进一步表明，硫添加伴随表观层间距略增、D/G 相对强度降低、SAXS 模型等效孔径由 1.84 减小至 1.11 nm 及 BET 比表面积由 520.80 m^2 g^{-1}降低至 148.39 m^2 g^{-1}。其低电压放电容量由 23.6 增加至 119.8 mAh g^{-1}，占比由 20.4%提高至 45.2%，贡献约 64.5%的放电容量增量。这说明在 900 ℃碳化条件下，硫添加使南荻硬碳的首次库仑效率和储钠容量同时提高。比表面积降低可能与首次不可逆界面消耗减少有关；容量增量则主要来自低电压区，并伴随斜坡区容量增加。这些电化学变化与局部碳结构及孔隙特征尺度的调整相对应。上述结果为较低温度制备草本硬碳提供了实验依据，实际降温替代能力及具体反应机理仍需进一步验证。

参考文献

[1] Tang Z, Zhang R, Wang H, et al. Revealing the closed pore formation of waste wood-derived hard carbon for advanced sodium-ion battery. Nature Communications, 2023, 14: 6024. DOI: 10.1038/s41467-023-39637-5.

[2] Lu Z, Yang H, Guo Y, et al. Consummating ion desolvation in hard carbon anodes for reversible sodium storage. Nature Communications, 2024, 15: 3497. DOI: 10.1038/s41467-024-47522-y.

[3] Wang B, Fitzpatrick J R, Brookfield A, et al. Electron paramagnetic resonance as a tool to determine the sodium charge storage mechanism of hard carbon. Nature Communications, 2024, 15: 3013. DOI: 10.1038/s41467-024-45460-3.

[4] Li C, Gong Y, Tian X, et al. From Organic Network to Graphitic Structure: Atomistic Insights into Carbonization Mechanisms of Representative Carbonaceous Precursors. The Journal of Physical Chemistry C, 2026, 130: 4968–4981. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5c08711.

[5] Wang Y, Yi Z, Xie L, et al. Releasing Free Radicals in Precursor Triggers the Formation of Closed Pores in Hard Carbon for Sodium-Ion Batteries. Advanced Materials, 2024, 36: 2401249. DOI: 10.1002/adma.202401249.

[6] Parent J S, et al. 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutane mediated grafting of vinyltriethoxysilane to polyethylene: a novel radical initiation system. Polymer, 2003, 44(4): 953–961. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00898-4.

[7] Parent J S, et al. Mechanism and selectivity of 2,3-dimethyl-2,3-diphenylbutane mediated addition of vinyltriethoxysilane to polyethylene. European Polymer Journal, 2006, 42(5): 971–980. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.11.007.

[8] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095–14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.

[9] Pasternak I S, Vadekar M. Sulphur/halogen promoted oxidative dehydrogenation of hydrocarbons. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1970, 48(2): 212–215. DOI: 10.1002/cjce.5450480221.

2026 S-T Yau High School Science Award 仅用于2026丘成桐高中科学奖论文公示

修改内容

本次修订在原有材料制备、结构表征及早期电化学分析的基础上，补充循环测试结果，并统一相关数据来源说明与排版。具体修改如下。

1．补充循环数据与图 2。保留原 ND 电池的早期循环数据，将 ND-S 循环结果延长至第 131 圈，并增加后续补充组装 ND 电池至第 80 圈的独立循环结果，按图 2（a）、（b）、（c）分别展示。

2．补充 ND-S 容量保持分析。第 131 圈放电比容量为 248.74 mAh g^{-1}，充电比容量为 247.99 mAh g^{-1}，库仑效率为 99.70%；以同一电池第 3 圈放电比容量 264.87 mAh g^{-1}为基准，容量保持率为 93.91%。在第 2.5 节说明计算基准，并在第 3.2 节展开讨论。

3．说明 ND 测试中断与补充组装情况。第一批 ND 电池在约 40 圈时因外部操作中断测试，重新接入后记录异常，异常数据不用于循环性能评价。采用相同材料制备条件下获得的 ND 样品另行组装电池，补充电池第 80 圈放电比容量为 121.19 mAh g^{-1}，充电比容量为 120.30 mAh g^{-1}，库仑效率为 99.26%，以自身第 3 圈放电比容量为基准，第 80 圈容量保持率为 86.12%。

4．明确不同电池的数据来源。原 ND 电池仍用于首次库仑效率、第 3 圈容量及图 7、表 3 的容量分区分析；补充 ND 电池单独用于循环结果展示，不与原数据拼接。补充电池测试开始较晚，循环圈数不同不代表循环寿命差异，不直接比较不同测试终点的容量保持率。

5．同步摘要、结论与局限性。中英文摘要及结论补充 ND-S 第 131 圈容量、容量保持率和末圈库仑效率；研究局限性说明现有结果为代表性电池记录，尚缺少多电池循环统计，不作超出当前数据范围的寿命判断。

2026 S.-T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖公示