



不同类型碳结构的储钠反应机理分析

邱坤, 曹余良*, 艾新平, 杨汉西

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

*通讯作者, E-mail: ylcao@whu.edu.cn

收稿日期: 2016-12-21; 接受日期: 2017-02-21; 网络版发表日期: 2017-04-24

国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFB0901501)和国家自然科学基金(编号: 21333007, 21673165)资助项目

摘要 由于具有丰富资源和可期的成本优势, 钠离子电池已成为大规模储能电池领域的研究热点. 类似于锂离子电池负极, 碳材料是研究最为广泛的储钠负极材料. 然而碳材料的种类繁多, 且不同处理条件下其结构也多样, 从而造成储钠性能的差异, 甚至产生有争议的储钠机制. 为了梳理碳结构与其储钠反应行为的关系, 本文综合分析了不同种类碳材料的结构特征及储钠行为, 讨论了可能存在的电化学机理, 对一些尚存争议的地方提出可能的辨析途径, 为发展高性能碳基储钠材料提供借鉴思路.

关键词 碳材料, 负极, 硬碳, 储钠机理, 钠离子电池

1 引言

构建绿色、可再生的新能源系统是保持人类社会可持续发展的必然途径. 然而可再生能源普遍存在区域性、间歇性和不稳定性等问题, 需要配之以合适的储能体系才能实现高效利用. 近年来在发展先进储能电池体系的研究中, 室温钠离子电池引起了广泛的关注^[1-3]. 首先, 钠元素的资源储量丰富(在地壳中约含2.75%), 可谓“取之不尽”. 另外, 钠与铝不发生合金化反应, 可以采用廉价的铝箔替代铜箔作为负极集流体, 进一步降低电池的成本. 而从电化学原理上看, 钠具有与锂相近的电化学性能, 钠离子电池与锂离子电池的工作原理也十分相似, 这种通过离子脱嵌的工作方式避免了枝晶生长等安全隐患. 因此, 从规模储能角度考虑, 钠离子电池是最具竞争力的代锂体系.

与锂离子电池发展相类似, 构建可实用化的钠离子电池首先需要建立低成本、高效储钠负极材料体

系^[4-6]. 在已知的各类储钠负极化合物中, 碳基材料不仅资源广泛、结构丰富, 还具有储钠容量高、嵌入电势低等优势, 最具商业化的应用前景. 然而, 由于钠离子半径较大, 在不同碳结构上的储钠反应行为存在较大差别, 使得文献中对于碳材料的评价存在较大的差异, 对于理解相关的储钠性质, 设计和开发高容量和长寿命储钠碳负极存在不同的认识. 本文基于本课题组的研究工作, 综合目前发表的实验结果, 分析了不同碳材料的结构特征与其储钠行为的相关性, 讨论了有关电化学机理认识方面存在争议的原因, 试图为发展储钠碳负极梳理出明确的途径.

2 不同类型碳结构上的储钠行为

2.1 碳材料的分类及结构特征

碳材料具有多种微观结构, 从碳层的堆栈方式可

引用格式: 邱坤, 曹余良, 艾新平, 杨汉西. 不同类型碳结构的储钠反应机理分析. 中国科学: 化学, 2017, 47: 573-578
Qiu S, Cao Y, Ai X, Yang H. Discussion on the mechanism of sodium storage of different structural types of carbon material. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 573-578, doi: [10.1360/N032016-00236](https://doi.org/10.1360/N032016-00236)

以大致分为石墨、石墨烯、软碳和硬碳4种类型. 石墨具有良好的层状结构^[7-9], 其碳层由 sp^2 杂化的碳原子呈正六边形排列并向二维方向延伸, 纵向碳层之间靠范德华力维系, 层间距为0.335 nm. 石墨烯是通过克服石墨化碳层间的范德华力, 将碳层剥离开, 形成由单层碳原子构成的二维材料^[10-12], 具有较大的比表面积(几百至2000 m^2/g). 软碳和硬碳属于无定形碳, 其判断依据主要看其是否在高温下可以石墨化. 表1归纳了这4类碳的主要结构特征和参数. 软碳是指在高温下可以转变成石墨的碳, 而硬碳则是在高温下难以转变成完整石墨结构的碳. 然而, 这种描述仍然无法判断软、硬碳的区别. 实际上, 一般软碳前驱体在1000℃处理时即可形成石墨层结构, 层间距接近0.34 nm (图1(a)), 从维度上看, 碳层尺寸较小, 石墨微晶的排列较为有序. 随着温度的升高, 这些微晶易于石墨化(表1). 硬碳的前驱体在1000℃处理时, 碳层间距仍较大(>3.6 nm) (图1(a)), 碳微晶尺寸更小, 并且呈无序排列, 形成不同程度的微孔(表1). 随着处理温度的提高, 碳层间距逐渐变小, 碳层的有序化提高, 但由于已有的无序排列, 造成即使在高温下也难以形成完整的石墨结构. 大多数聚合物和含碳有机物都具有这种性质, 热处理时形成硬碳. 拉曼光谱(Raman)也显示出不同种类碳的石墨化程度和缺陷类型存在明显不同(图1(b)). 同时, 碳材料内部的织物结构随着处理温度的不同, 也存在明显的差异, 而表面的官能团、缺陷、碳层间距, 以及碳六环的完整性都将严重影响储钠性能.

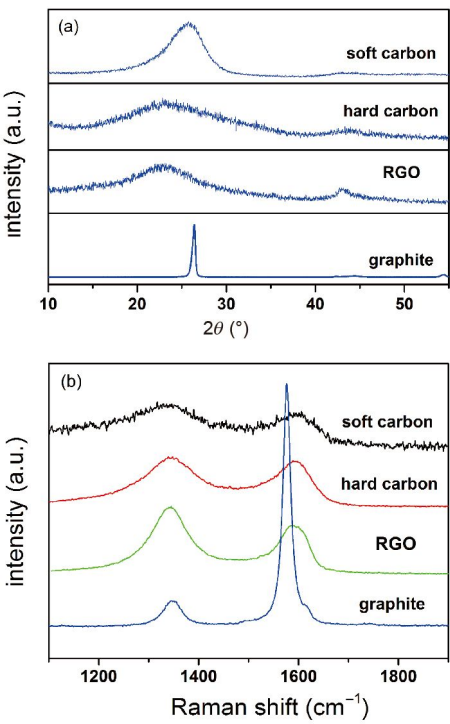


图1 不同碳材料石墨(graphite)、还原氧化石墨烯(RGO)、软碳(soft carbon)和硬碳(hard carbon)的X射线衍射图谱(XRD) (a)和拉曼光谱(Raman) (b) (网络版彩图)

2.2 碳材料的储钠行为和反应机制

由于不同碳材料的结构特征不同, 其电化学储钠性能势必差异显著. 图2显示了不同碳材料的储钠性

表1 不同碳材料的结构特征和参数

	石墨 ^{a)}	软碳 ^{b)}	硬碳 ^{c)}	石墨烯 ^{d)}
结构示意图				
结构特征	石墨微晶排列规整, 且长程有序	石墨微晶排列较有序, 但短程有序	石墨微晶排列杂乱, 且短小无序, 存在微孔结构	单层原子构成的石墨片层
层间距	0.335 nm	接近 0.34 nm (900℃)	随处理温度而减小	—
TEM照片				

a) 引自文献[13]; b) 热解温度900℃, 引自文献[14]; c) 热解温度1150℃; [15]; d) 引自文献[16]

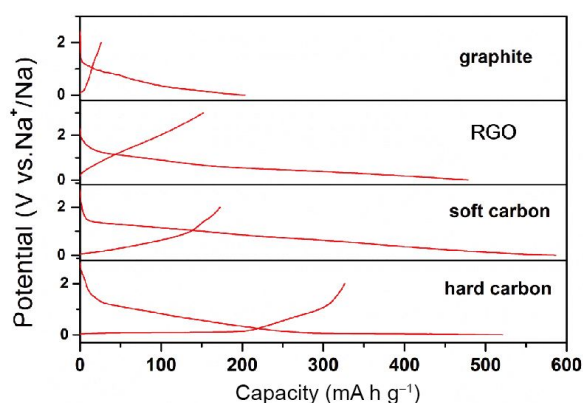


图2 不同碳材料的首周充放电曲线. 电解液为1 mol/L的高氯酸钠(NaClO_4)/碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)溶液(EC:DEC=1:1, V/V) (网络版彩图)

能. 由于软碳和硬碳材料的结构随处理温度变化而呈现不同的差异, 图中仅给出最具代表性的软、硬碳结构及其相应的储钠性能.

从图2可以看出, 石墨、软碳和石墨烯的充放电曲线都表现出一种单调变化的电势斜坡, 而这3种材料的区别仅在于可逆容量和首周效率, 如石墨、软碳和石墨烯的可逆容量分别约为25、170和155 mA h/g . 这种差别的产生很容易从这些碳材料的基本结构特征中得到解释: 石墨具有完整的层状结构, 层间距仅为0.335 nm, 如此小的层间距限制了具有较大半径的钠离子嵌入(这里仅指在通常碳酸酯电解液体系, 而钠离子在一些醚类电解液中具有一定的嵌入容量^[17]), 而石墨的低比表面也制约了离子的表面吸附, 因此石墨材料表现出较低的储钠容量; 对于软碳材料, 在较低的热处理温度(900°C)下就已基本形成类石墨的层间距(<0.35 nm) (表1), 只是片层较小, 杂乱无章, 因此钠离子也无法嵌入碳层中, 仅吸附在活性表面和缺陷位上; 对于石墨烯材料, 具有单层或多层石墨化结构, 显示出较大的比表面, 钠离子吸附容量较高. 由此可以看出, 上述3种碳材料实际在储钠机制方面具有相似的机理, 钠离子都无法嵌入碳层中, 仅表现出在活性位点或缺陷上的吸附行为, 充放电曲线呈现单调的斜坡电势. 相比之下, 硬碳的充放电曲线则较为复杂, 分为两个区域: 高电势的斜坡区和低电势的平台区. 这两个区域的容量随硬碳结构的变化而呈现不同的规律, 对分析储钠机理带来了一些不确定因素.

3 有关储钠反应机理的讨论

从上述数据的分析来看, 石墨、软碳和石墨烯类材料的嵌钠机理较为简单, 没有太大争议. 然而, 对于硬碳嵌钠来说, 情况则较为复杂, 包括两个明显的电势区间: 充放电曲线斜坡区和平台区(图2). 根据硬碳嵌锂的经验和实验观察, 研究者提出了不同的机理: “嵌入-吸附”^[18-20]和“吸附-嵌入”机理^[15,21,22] (图3). 2000年Dahn等^[18]在考察葡萄糖热解碳的电化学储锂和储钠性质时, 发现二者的充放电曲线极为相似, 因此认为锂离子和钠离子在硬碳材料中有着相似的嵌入/脱出机理. 他们提出, 在高电位区的斜坡容量(0.2~1.2 V)对应着钠离子在碳层间的嵌入行为, 嵌入电势随钠离子的嵌入量而改变; 而低电位区(0~0.2 V)接近钠金属的沉积电位, 可以理解为钠离子在微孔区的吸附或金属钠的析出(在此称之为“嵌入-吸附”机理). 而在2012年Cao等^[15]在研究聚合物热解硬碳时, 观察到硬碳储钠的电化学行为与石墨储锂极为相似, 并提出低电势平台类似石墨嵌锂, 对应于钠离子在硬碳层间的嵌脱行为, 而高电位斜坡区对应钠离子在硬碳表面活性位点或缺陷上的吸附行为(简称为“吸附-嵌入”机理). 目前, 对于这两种机理仍有不同的观点. 为了更好地分析这两种机理的异同点, 将不同机理以及具体的影响因素列于表2.

为了结合影响因素分析嵌钠机理, 图4和表3分别给出了硬碳在不同处理温度下的储钠电化学性能以及结构特征. 通过这些实验所提供的结果, 将硬碳在不同温度下储钠电化学性能的变化趋势与相应结构特征的变化也总结于表4中. 根据以上实验结果及对

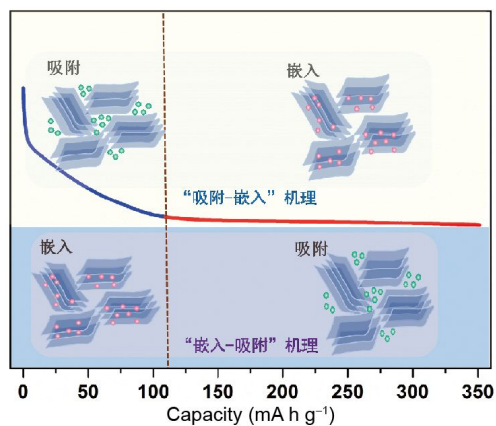


图3 硬碳两种可能储钠机理的示意图(网络版彩图)

表 2 不同机理所对应电化学区间的具体影响因素^{a)}

	“嵌入-吸附”机理		“吸附-嵌入”机理	
	斜坡区	平台区	斜坡区	平台区
机理描述(图3)	钠离子在碳层间嵌入	钠离子在微孔中的“沉积或填充”	钠离子在表面或缺陷位的吸附	钠离子在适合碳层中的嵌入
比表面(↓)	—	—	减少	—
微孔体积(↓)	—	减少	减少	—
碳的缺陷(↓)	增加	—	减少	增加
碳层间距	约大于0.37 nm	—	—	合适的层间距(0.37~0.39 nm)
电化学反应的属性	吸附反应(包括缺陷、宽的碳层等)	各种相变反应(嵌入、沉积、氧化还原等)	吸附反应(包括缺陷、宽的碳层等)	各种相变反应(嵌入、沉积、氧化还原等)

a) ↓表示相应物理量随温度的升高逐渐降低

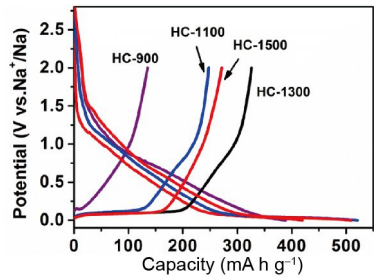


图 4 不同温度处理下硬碳的储钠电化学性能(网络版彩图)

比数据, 首先能够大致确定两段电势区所对应的可能电化学途径: 斜坡区表现出电势随嵌入量单调的降低, 可以理解为一个类电容的表面吸附过程, 或一个单相嵌入过程; 而平台区则明显反映为一个两相反应过程, 如形成金属碳化物, 或析出金属(表2). 因此, 平台区不可能对应于钠离子在微孔内的吸附. 为了确定上述区间的反应特征, Komaba课题组^[19]利用非现场XRD研究了硬碳材料石墨层间距与反应电位(嵌入量)的相互关系. 结果发现, 斜坡区碳层间距随嵌入量的增大而增大; 同时他们还利用非现场X射线小角衍射(SAXS)研究了硬碳电极材料在不同电位下微孔电子密度的变化. 结果表明, 在平台区微孔电子密度的明显下降, 说明低电位的容量对应于钠离子在微孔中的脱嵌, 这好像非常符合最早由Dahn等^[18]提出的类似于锂嵌硬碳的机理(“嵌入-吸附”). 然而, 随后一些研究者做了同样的现场或非现场XRD, 却发现在斜坡区, 碳层间距反而未发生明显变化, 而在平台区则略微有所增大, 这符合“吸附-嵌入”机理^[21]. 造成这些相驳结论的原因很可能由于硬碳本身结晶度非常低, 因此造成在观测XRD

峰时产生偏差, 容易形成误判. 此外, 研究者还考察了具有丰富微纳孔结构的活性炭的电化学储钠行为, 发现该材料并未表现出低电位的嵌入平台, 这与“嵌入-吸附”机理相矛盾^[21]. 依据诸多文献报道, 通过不同热解温度可以获得不同织物结构的硬碳, 如不同的层间距、缺陷、石墨化程度、微孔等, 这些因素势必会影响碳的嵌钠行为(图4和表3). 不同热处理温度下所得硬碳的结构和储钠性能基本实验规律为(表4): 随着温度的升高, 硬碳的比表面积减小, 层间距减小, 碳层逐渐长大, 微孔体积缩小(这主要针对无掺杂硬碳而言, 而对于掺杂型硬碳(如N、P、S等), 在升高温度时由于杂原子的脱杂, 可能造成层间距扩张或会留下更多微孔^[23]). 此时, 实验观察的斜坡储钠容量随温度升高呈现缓慢下降的趋势, 平台容量则经历一个先逐步增大, 再降低的过程. 一般来说, 经过1100~1300℃处理的硬碳, 可逆容量最大且初始效率也较高. 这一实验规律更符合“吸附-嵌入”机理的预期(表2), 钠嵌入碳层形成钠碳化合物(NaC_x)需要一个合适的碳层间距, 层间距过小则钠离子无法嵌入, 过大则类似于吸附. 在这些结果中, 微孔体积降低与平台容量增加的相关性至少说明平台区不一定对应于微孔中钠的“吸附或填充”. 另外, 固体核磁(^{23}Na NMR)实验也没有在平台区检测到金属态或半金属钠的存在^[24], 至少说明在整个充放电区间内钠元素保持离子状态. 这些结果对“嵌入-吸附”机理提出了挑战, 则更倾向于“吸附-嵌入”机理. 此外, Bommier等^[22]通过研究钠离子在嵌入过程中的扩散系数变化, 发现在析钠电位附近(0~0.05 V)钠离子的扩散系数突然增加, 在“吸附-嵌入”机理的基础

表 3 硬碳的结构特征随热解温度处理的变化

sample	d_{002} (Å)	I_G/I_D ^{a)}	S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^{b)}	mc (cm ³ g ⁻¹) ^{c)}
HC-900 ^{d)}	0.388	0.54	819	0.24
HC-1100 ^{d)}	0.383	0.62	516	0.22
HC-1300 ^{d)}	0.377	0.67	117	0.07
HC-1500 ^{d)}	0.374	0.73	43	0.01

a) I_D 和 I_G 指碳材料的拉曼光谱中D峰和G峰的积分强度; b) 比表面根据Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算而来; c) mc是微孔(micropore volume)体积的缩写; d) HC-900、HC-1100、HC-1300和HC-1500分别指900、1100、1300和1500℃热解的硬碳

表 4 不同温度下硬碳的电化学性能与结构特征变化趋势的对比

随着热处理温度提高	层间距	表面积	孔体积	碳的缺陷 (I_G/I_D)
斜坡区容量: 减小	减小	降低	降低	降低
平台区容量: 先增大, 后减小	减小	降低	降低	降低

上, 进一步提出了析钠电位附近(0~0.05 V)对应着钠在纳米孔中的沉积填充.

4 结论

本文从各种碳的结构特征与其嵌钠性质的对应关系, 分析了不同类型碳的嵌钠反应机理. 在碳酸酯电解液体系中, 钠嵌碳反应与层间距的影响较大, 如具有较小层间距的石墨和软碳无法形成类似锂嵌石墨的嵌碳化合物, 低孔隙率和低比表面的石墨几乎没有嵌钠容量, 而具有高孔隙率的软碳则只呈现类电容倾斜的电压曲线, 容量由比表面和孔结构决定, 其值变化范围是100~400 mA h g⁻¹, 明显表现出表面吸附的特征. 而无碳层结构的石墨烯则表现出纯电容行为, 也呈现斜坡式的电压曲线. 对于石墨、石墨烯和软碳类材料, 增加材料的孔隙率似乎是提升储钠容量的有效途径之一, 但较大的比表面会导致形成更多的固态电解质界面(SEI)膜和首周库仑效率的降低, 可能对于碳材料的循环寿命存在不利影响, 因此需要综合设计特殊微观孔道结构的石墨、石墨烯和软碳类材料. 对于硬碳而言, 由于其碳结构随热处理温度的变化展现不

同的纹理特征, 如碳层间距、碳层的完整性、微孔结构等, 这些会极大地影响其嵌钠性能. 对于硬碳嵌钠所展现出的“斜坡”和“平台”电位区, 目前有两种机理(“嵌入-吸附”和“吸附-嵌入”机理)给予了描述. 然而对这些机理仍有不同的观点, 由此可能产生对材料合成的误判, 如按“嵌入-吸附”机理, 提高硬碳材料储钠平台容量, 则需要更丰富的孔结构(可能对孔的尺寸也有要求); 然而, 对于“吸附-嵌入”机理所表述的, 增加平台容量则需提供合适的嵌钠层间距和完整的碳结构, 丰富的微孔不仅没有好处, 反而造成首周库仑效率的降低. 由此看来, 正确认识硬碳嵌钠反应机理可以为材料的设计和合成提供指导, 对发展高性能嵌钠碳材料至关重要. 从目前的研究工作来看, 合适的碳层间距(0.36~0.39 nm)和完整的碳六环结构有利于硬碳嵌钠容量的提高. 今后的工作需要结合高分辨现场XRD技术、²³Na NMR和小角X射线散射技术, 设计更加精致的电化学实验, 以确定硬碳储钠的反应机理. 另外, 对发展可逆嵌钠碳负极来说, 除了对可逆容量和循环性重视外, 更应关注材料的首周效率、合成原料的成本以及相关的安全性能.

参考文献

- 1 Slater MD, Kim D, Lee E, Johnson CS. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 947–958
- 2 Palomares V, Casas-Cabanas M, Castillo-Martínez E, Han MH, Rojo T. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2312
- 3 Ellis BL, Nazar LF. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2012, 16: 168–177

- 4 Dahbi M, Yabuuchi N, Kubota K, Tokiwa K, Komaba S. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 15007–15028
- 5 Kim Y, Ha KH, Oh SM, Lee KT. *Chem Eur J*, 2014, 20: 11980–11992
- 6 Palomares V, Serras P, Villaluenga I, Hueso KB, Carretero-González J, Rojo T. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 5884–5901
- 7 Wu YP, Jiang C, Wan C, Holze R. *J Power Sources*, 2002, 111: 329–334
- 8 Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 9 Tuinstra F, Koenig JL. *J Chem Phys*, 1970, 53: 1126–1130
- 10 Robinson JT, Perkins FK, Snow ES, Wei Z, Sheehan PE. *Nano Lett*, 2008, 8: 3137–3140
- 11 Wang YX, Chou SL, Liu HK, Dou SX. *Carbon*, 2013, 57: 202–208
- 12 David L, Singh G. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 28401–28408
- 13 Jian Z, Luo W, Ji X. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11566–11569
- 14 Luo W, Jian Z, Xing Z, Wang W, Bommier C, Lerner MM, Ji X. *ACS Cent Sci*, 2015, 1: 516–522
- 15 Cao Y, Xiao L, Sushko ML, Wang W, Schwenzer B, Xiao J, Nie Z, Saraf LV, Yang Z, Liu J. *Nano Lett*, 2012, 12: 3783–3787
- 16 Wang G, Shen X, Yao J, Park J. *Carbon*, 2009, 47: 2049–2053
- 17 Jache B, Adelhelm P. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 10169–10173
- 18 Stevens DA, Dahn JR. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 1271–1273
- 19 Komaba S, Murata W, Ishikawa T, Yabuuchi N, Ozeki T, Nakayama T, Ogata A, Gotoh K, Fujiwara K. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 3859–3867
- 20 Zhang B, Ghimbeu CM, Laberty C, Vix-Guterl C, Tarascon JM. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501588
- 21 Ding J, Wang H, Li Z, Kohandehghan A, Cui K, Xu Z, Zahiri B, Tan X, Lotfabad EM, Olsen BC, Mitlin D. *ACS Nano*, 2013, 7: 11004–11015
- 22 Bommier C, Surta TW, Dolgos M, Ji X. *Nano Lett*, 2015, 15: 5888–5892
- 23 Xiao L, Cao Y, Henderson WA, Sushko ML, Shao Y, Xiao J, Wang W, Engelhard MH, Nie Z, Liu J. *Nano Energy*, 2016, 19: 279–288
- 24 Alcántara R, Lavela P, Ortiz GF, Tirado JL. *Electrochim Solid State Lett*, 2005, 8: A222

Discussion on the mechanism of sodium storage of different structural types of carbon material

Shen Qiu, Yuliang Cao*, Xinping Ai, Hanxi Yang

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

*Corresponding author (email: ylcao@whu.edu.cn)

Abstract: Because of its rich resources and cost advantages, sodium-ion battery has attracted increasing attention in the field of large-scale energy storage. Similar to the lithium-ion battery anode, carbon materials are the most widely studied sodium storage anode materials. However, carbon materials have diverse structures relied on the treatment conditions, resulting in differences in the properties of sodium storage and even the different sodium storage mechanisms. In order to study the relationship between the carbon structure and its storage behavior, this paper comprehensively analyzes the structural characteristics and sodium storage behavior of different carbon materials, discusses the possible electrochemical mechanism, and makes possible analysis of some existing controversial areas. And this paper can also provide a reference for the development of high performance carbon-based sodium storage materials.

Keywords: carbon, anode, hard carbon, sodium storage mechanism, sodium-ion batteries

doi: 10.1360/N032016-00236