

研究揭示硬碳中“转化－释放”动态储钠新机制

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/36488.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

研究揭示硬碳中“转化－释放”动态储钠新机制。近日，中国科学院大连化学物理研究所研究员李先锋、研究员郑琼团队与研究员彭章泉、副研究员钟贵明等合作，在钠离子电池硬碳负极研究方面取得新进展。他们揭示了硬碳储钠过程中，低压平台区转化填充－团簇形成长大－再次吸附/插层的动态演变规律，确定插层态钠向团簇的转化过程为动力学速控步骤，并据此提出了高容量、高倍率硬碳材料微观结构的设计策略。相关成果发表在《美国化学会志》。

钠离子电池具有资源丰富、成本低廉、性价比高等优势，在中低速电动车和大规模储能等领域应用前景广阔。其中，硬碳材料因其高容量和适宜的工作电压，被视为最具商业化前景的负极材料。然而，其储钠机制长期存在争议，尤其是其放电曲线低压平台区的钠存储行为尚不明确。传统观点认为，平台区容量源于钠在闭孔中形成准金属簇，然而，钠离子在吸附、插层态与金属簇之间的动态转化过程和动力学瓶颈仍不明晰，这为高性能硬碳材料的结构设计带来了挑战。

本工作中，团队通过定量原位核磁共振（NMR）结合拉曼光谱和电化学分析等方法，精准量化了硬碳储钠过程中的不同钠物种占比演变过程：在斜坡区（1.5至0.15V），钠离子主要吸附在缺陷位点并插层于石墨微晶中；在平台区早期（0.15V至0.05V），吸附与插层态钠释放并迁移至闭孔，转化形成准金属钠簇；在平台区后期（0.05V至0V），钠簇逐步长大，同时部分被释放的吸附/插层位点重新被占据。上述发现揭示了平台区容量源于插层、吸附态钠向闭孔内准金属簇的动态转化，而非直接填充的过程。在此基础上，研究进一步阐明，硬碳的微观结构对储钠动力学具有重要影响：较大的层间距、丰富的闭孔结构与合理的缺陷分布，有助于促进吸附和插层态钠向团簇态钠的快速转化，显著改善平台区的动力学。

基于上述发现，团队通过在前驱体的预氧化过程中引入合适的分子交联剂，实现了对闭孔、层间距等微观结构精细调控，构建出具有快速离子迁移通道的高性能硬碳。利用该材料所组装的钠离子半电池在30 mA g⁻¹下实现了413.2 mAh g⁻¹的高可逆容量，在1500 mA g⁻¹大电流下仍具有253.0 mAh g⁻¹的容量。材料经小试后加工性能满足实用化需求，并与Na₃V₂(PO₄)₃正极匹配成功组装出软包电池，1500 mA g⁻¹电流密度下容量保持率为30mA g⁻¹下的80.4%，600 mA g⁻¹下循环200次的容量保持率达到90.2%，展示出优异的倍率性能和循环稳定性。

该研究深化了对硬碳储钠机理及其结构－性能关系的理解，为实现高容量、高倍率钠离子电池硬碳材料的设计提供了新的理论依据与技术指导。（来源：中国科学报 孙丹宁）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.5c12673>

作者：李先锋等 来源：《美国化学会志》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发