

物理所等揭示硬碳负极支持钠离子电池快充机制

硬碳作为非晶态碳材料，其微观结构具有无序分布的类石墨层片、丰富的边缘和表面缺陷以及独特的纳米孔洞结构。作为钠离子电池负极材料，硬碳在充放电过程中呈现出双电压区域特征——在较宽电压范围的斜坡区（约1.1 V至0.1 V），低电压范围的平台区（约0.1 V至0 V）。由于平台区容量对应的电压与钠金属的沉积电位相近，硬碳在高电压斜坡区与低电压平台区共存的储钠特征，使其被视为是实现高功率快速充放电的挑战。此外，鉴于硬碳材料结构复杂性和性能多样性，关于硬碳的储钠的具体机制存在争议，且未形成统一理论。目前，尽管硬碳负极在快充性能方面具有潜力，但基于安时级规模电池的实际应用，即能够支持大电流快速充电且保持良好循环稳定性的钠离子电池研究报道相对较少。

近期，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心研究员胡勇胜、副研究员陆雅翔，联合荷兰代尔夫特理工大学教授Marnix Wagemaker等，在基于硬碳负极的安时级钠离子电池快充机制研究中取得进展。该研究通过控制碳化温度制备出具有不同微观结构的硬碳球材料，并在Ah级圆柱型电池中进行评测。研究开发的26700型圆柱钠离子电池，具备6.5C的快速充放电能力，可在约9分钟内充满83%的容量，实现3000次连续充放电循环（100%充放电深度），且满充态电池表面温度的峰值仅为44.3 °C左右。这种电池采用的硬碳负极，通过其精准纳米楔形孔的设计（~1 nm孔径），展现了优异的快充性能和高面积容量（约2.2 mAh/cm²），避免了金属钠的析出问题。

该研究引入锂作为“探针”比较研究硬碳的储锂和储钠行为，通过过放电实验获得形核过电势之前未被充分认识的容量，发现了锂钠电化学行为的异同：两者在0 V以下均有隐藏的平台容量，储锂隐藏的容量更多。原因在于嵌钠相对于嵌锂约有30-40 mV略正的平台电位。进而，该研究探讨了斜坡区和平台区的储锂和储钠行为。

对斜坡区而言，该研究发现Li和Na的斜坡容量比为1.8，与文献统计的结果一致。同时，研究注意到钠离子和锂离子的投影面积比例恰好为1.8，预示Li和Na在斜坡区的存储活性位点相同。研究通过DFT模拟Li/Na在石墨层边缘的吸附发现，无论是锂还是钠，均倾向于选择相同的吸附位点。由于Li离子尺寸较小，在同样的表面区域，可容纳更多。进一步，研究采用程序升温脱附结合质谱技术量化碳缺陷浓度，根据活性表面积计算出的斜坡区贡献容量与实验数据相符。这表明斜坡区容量对应Li/Na在相同缺陷位点的吸附。

对平台区而言，该研究构建楔形孔模型模拟出电压曲线。研究发现，钠化开始于边缘和空位等缺陷，之后为孔隙填充阶段，每层碳内表面与1-2层Na层接触。研究根据DFT优化的Na-Na和Li-Li平均距离（3.57 Å和2.84 Å），以及平台容量与封闭孔体积呈正相关，预测了锂、钠的平台容量。Bader电荷分析显示完全钠化状态下约20%价电子转移至碳基质，说明钠以准金属状态存在；尽管锂与钠的反应路径相似，但能够适应更小的孔径。联苯-DME化学探针和电子顺磁共振测试证实了封闭孔内锂、钠处于准金属态而非金属态。分子动力学模拟显示，在纳米尺度上，楔形孔内钠层对扩散无明显阻碍，两个钠原子可在1-3皮秒时间内协同形成偶极子并进行快速单向运动，表明在当前结构下快速扩散的可能性。

该研究揭示了孔隙尺寸对硬碳材料中储钠和储锂性能的关键作用，提出了理想的孔径大小约在1 nm左右，利于减少负极表面暴露引发的能量损耗，并可有效促进快速充电过程。类似于欠电位沉积机制，在孔隙内部形成的2-3层钠原子或3-4层锂原子的吸附结构，能够与碳基底发生相互作用，从而降低系统的能量势垒，实现接近零沉积电位的理想状态。这种微观结构特征确保了在电化学反应过程中硬碳与碱金属离子间形成稳定的接触界面，阐明了硬碳作为高性能、快充型钠离子电池负极材料的内在机制。

该研究展示了基于无定形碳负极的安时级钠离子电池的快充特性，明晰了钠在无定形碳中的存储位置、存储状态和扩散方式问题，为低成本、高性能钠离子电池碳负极材料的设计制备打下了基础。

相关研究成果发表在《自然-能源》（Nature Energy）上。研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、中国科学院青年创新促进会、江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金的支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/207765.html>