

[Проверить наличие обновлений](#)

Прочитать это: DOI: 10.1039 / c9cc08493b

Получено 31 октября 2019 г.,
Принято 9 декабря 2019 г.

DOI: 10.1039/c9cc08493b

rsc.li/chemcomm

Настраиваемая эволюция, вызванная дефектообразованием функциональные группы кислорода для накопления натрия в пористый графен

Цзяньци Е, \$ а Ханьцин Чжао, D+* а Менменг Кан, а Вэй Сун, а
Цинцян Конг, b Чэнменг Чен, Db Руй Ву, си Цзе Миа и Чжун Ли, D * а

Совпадающие эффекты углеродных дефектов и функциональных групп кислорода в этой работе были продемонстрированы группы в пористом графене. В виды и распределения функциональных групп кислорода эволюционировали с типы дефектов, особенно те, которые в основном содержат связи C=O распределены по краям кольцевых дефектов и повышенное накопление Na*.

В производство литий-ионных аккумуляторов (LIB) в значительной степени является причиной массового потребления ограниченных запасов лития. Возрождение производства натрий-ионных аккумуляторов (SIBs) считается многообещающим вариантом решения этой проблемы благодаря обильным поставкам и низкой стоимости натрия. Углеродные материалы считаются идеальными кандидатами в качестве анода для SIBs, учитывая их преимущества большого количества, хорошей электропроводности и высокой химической стабильности.1 Основные проблемы, с которыми сталкиваются углеродные материалы - медленная кинетика диффузии и малое количество центров реакции Na', которые ответственны за их низкие электрохимические свойства и значительно затрудняют их практическое применение.

Введение углеродных дефектов могло бы, из-за высокой реакционной способности открытых краевых атомов углерода, эффективно активировать диффузию ионов и обеспечить дополнительные реакционноспособные центры.2 Легирование углеродом гетероатомы (например, B, N, P, S) значительно улучшили материалы внимание, поскольку этот процесс нарушает целостность π-углеродной электронной системы и создает структурные дефекты, которые могут вместить атомы легирующей примеси.1,3 Значительное количество исследования были посвящены внедрению углеродных дефектов с помощью различных стратегий и изучению влияния внутренних углеродных дефектов на процессы хранения Na'. Однако существует множество типы углеродных дефектов и, что важно, функциональные группы кислорода

распространены повсеместно и имеют тенденцию распространяться по краям углерода дефекты материала. 4,5 Учитывая, что способность к хранению Na + и электронная структура функциональных групп кислорода различается у каждого вида эволюция функциональных групп кислорода, происходящая вдоль дефекты будут влиять на адсорбцию и диффузию Na+. 6,7 Насколько нам известно, влияние внутреннего углерода типы дефектов на выделение функциональных групп кислорода еще не исследовано. Поэтому крайне важно исследовать взаимодействие между углеродом типы дефектов и функциональные группы кислорода.

Здесь трехмерный графен, широко изученный строительный материал блок для sp^2 в качестве исходного был выбран аллотропный углерод углеродный материал. Наши результаты показали, что виды и распределения функциональных групп кислорода эволюционировали с введение различных типов дефектов, и эти кольцевые дефекты могут быть ответственны за распределение групп, содержащих Связи C=O. Образовавшиеся поры способствовали межплоскостной подвижности Na', а дефекты вдоль пор, по-видимому, обеспечили дополнительные активные центры накопления Na", придающие материалу улучшенные электрохимические свойства, в частности удельная емкость 153,5 мА/ч g^{-1} при 2 А g^{-1} . Представленная работа выявила взаимосвязь между типами углеродных дефектов и кислородом функциональные группы и их вклад в электрохимические свойства свойства, которые имеют большое значение для конструкции углеродных электродов, содержащих дефекты.

Пористый графен (PG) был получен с использованием металла метод травления, и соответствующая процедура изображена на рис. S1a в ESI.† Атомы металлов (железа, никеля и кобальта) действовали как центры зарождения, захватывая атомы углерода из графен и образуют прилипшие к графену наночастицы с различными размерами при прокаливании.8 После этого наносятся наноразмерные последудаления металлических наночастиц образовались поры в плоскости и сопутствующие дефекты. 9,10 Проверка изображений ПЭМ анализ этих графеновых материалов (рис. S1d-f, ESI+) подтвердил наличие в них нанопор со средним размером пор D_{avg} значения для Co-PG, Ni-PG и Fe-PG, по оценкам 22, 35 и 42 нм соответственно. Было обнаружено, что эта тенденция аналогична для размеров частиц металлических частиц на графене в качестве

ключевая лаборатория угольной науки и технологии Министерства образования и Провинция Шаньси, Институт углехимии, Тайюаньский университет Технологии, Тайюань 030024, Шаньси, Китай. E-mail: zhaohanqing@tyut.edu.cn, lizhong@tyut.edu.cn

Ключевая лаборатория углеродных материалов В CAS, Институт углехимии, Китайская академия наук, Тайюань 030001, Китай
о Пекинский центр синхротронного излучения, Институт физики высоких энергий, Китайская академия наук, Пекин 100049, КНР

Доступна электронная дополнительная информация (ESI). Смотрите DOI: 10.1039 / c9cc08493b

* Эти авторы вносят равный вклад в эту работу.

определяется на основании проверки соответствующего SEM изображения (рис. S1g–i, ESI +).

Рентгенограммы каждого образца показали два характерных пика. характеристики углеродных плоскостей (002) и (100) (рис. S2a, ESI+). Ширина пика при половинном максимуме (FWHM) значений Co-PG (0.780), Наблюдалось, что образцы Ni-PG (0,801) и Fe-PG (0,898) были больше, чем у графена (0,670), что свидетельствует об их имеющих большее количество дефектов и разрушенных углеродных решеток. Были также получены спектры комбинационного рассеяния для оценки степени дефектов в образцы (рис. S2b, ESI+); здесь отношение интегральной интенсивности D-пика к интенсивности G-пика I_D / I_G в каждом подходящий спектр использовался для количественной оценки концентрации дефектов. Пористые графеновые материалы показали более высокие значения I_D / I_G , чем графен, предполагая, что образовалось больше дефектов вдоль пор, и что степень беспорядка увеличивалась с размером пор в графене. В N_2 адсорбция–десорбция изотермы образцов имели типичную форму кривой IV с петлями гистерезиса (рис. S2c, ESI+), что указывает на сосуществование микропоры и мезопоры. Более того, площадь поверхности пористого графена соответственно увеличивалась с увеличением размера пор, и удельные площади поверхности были оценены в 151,3, 234,2 и 263,4 $m^2 g^{-1}$ для образцов Co-PG, Ni-PG и Fe-PG, соответственно, все они больше, чем $141.7 m^2 g^{-1}$ удельная поверхность площадь графена. Распределение пор по ширине всех образцы были в основном сосредоточены около значения 3,37 нм (рис. S2d, ESI+), и различия между размерами пор определялись по Изображения TEM и полученные из N_2 адсорбционно–десорбционного анализа были в основном связаны с ограниченным количеством сформированных пор по сравнению с количеством исходных углов в 3D-графене.

Химические состояния и структурные особенности образцов были охарактеризованы путем получения их спектров XANES. На C K-edge, спектры XANES отображали три основные характеристики, на 285,7, 288,7 и 292,1 эВ (рис. 1а), обозначенные как А, В, С соответственно. Признаки А и С могут быть отнесены к возбуждениям C-C π^* и σ^* состояний в гексагональных графитовых листах.¹¹ Признак В был связан с резонансами $1s \rightarrow \pi^*$ от кислородных функциональных групп, содержащих C = O связи, которые могли бы служить реакционноспособными сайтами и приносить пользу Na^+ хранение.^{7,12} Плечо в спектре при около 284,5 эВ (вставка) соответствовало появляющимся краевым состояниям на зигзагообразной кромке графита; обратите внимание, что она стала слабее после того, как образовались поры, что указывает на снижение концентрации краевых дефектов.¹² Этот результат может быть объяснен восстановлением оставшихся атомов углерода в результате реакции между атомами металла и атомами углерода, потребляющими часть кислорода функциональные группы на графене во время термической^{13,14} обработки.^{13,1т.13,14}, Как видно при сравнении Co-PG, Ni-PG, и спектров Fe-PG XANES, интенсивность пика А явно ослабевала с увеличением размера пор, что позволяет предположить, что углеродная сетка была разрушена и, следовательно, появилось больше структурных дефектов образуется во время образования пор,¹⁵ что согласуется с¹⁵ Рамановским анализом. Более того, признак С, соответствующий Состояния C-C σ^* при 292,1 эВ сместились в сторону более низкой энергии при преобразовании графен в Fe-PG (вставка), что свидетельствует об увеличении количество углеродных дефектов в sp^2 Кольца.¹² Эти результаты показали, что усиление рамановского D-диапазона было в основном вызвано увеличением концентрации кольцевых дефектов

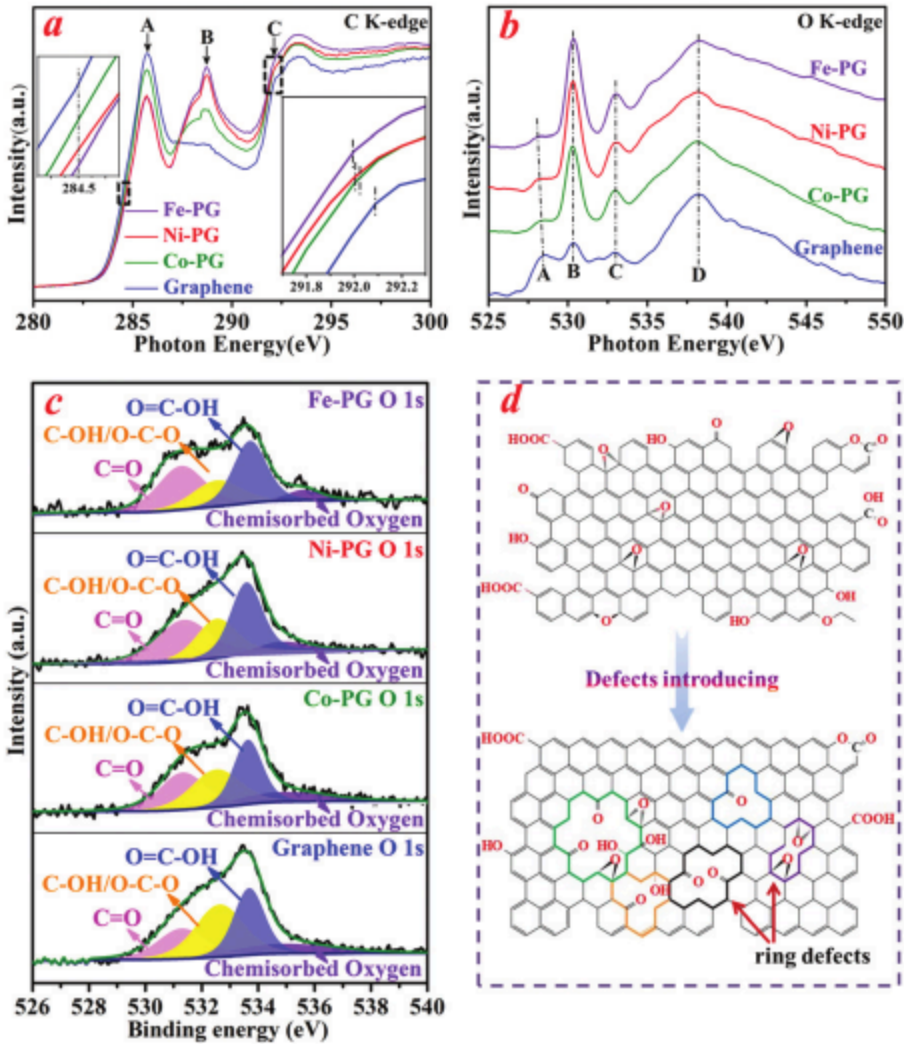


Рис. 1 (а и б) спектры XANES на (а) границе C К и (б) границе О К. (с) Рентгеновские спектры в области о1s всех образцов. (d) Принципиальная схема выделения функциональных групп кислорода при введении дефектов.

вместо краевых дефектов. Соответствующие различия в признаке В предполагают, что кислородные группы, включая C = O связи, в основном присутствовали на краях. Четыре доминирующих признака были обнаружены на Ok-краю каждый спектр XANES (рис. 1b). Характеристика А, расположенная при 528,4 эВ для графена, по-видимому, обусловлена предкраевым пиком функциональные группы карбонильного типа.¹⁶ Интересно, что пик сместился в сторону более низких энергий возбуждения при образовании поры и их интенсивность были слабее для Fe-PG, чем для Co-PG, что могло быть связано с различиями в атоме кислорода образование связей и выделение кислородных групп.¹⁶ Объектов, обозначенных как В, С и D с центрами в 530.3, 532.9 и 538,2 эВ, могут быть отнесены к π^* резонансу C = O связи, состояния O-H σ^* в основных фенольных группах и переходы C-O σ^* в различных C-O группах соответственно.¹⁷ Интенсивности элементов В и С демонстрировали тенденцию, противоположную той, которая наблюдается у элемента А, и увеличивались с увеличением размера пор, и, таким образом, мы предположили, что некоторые функциональные группы кислорода трансформировались в содержащие C = O связи при введении углеродных дефектов.

Спектры XPS survey показали меньшее количество О после дефектов были введены значения 4,4, 3,3, 3,7 и 3,0 ат. % для образцы графена, Co-PG, Ni-PG и Fe-PG соответственно (Рис. S3, ESI). Эти результаты были получены из-за расхода кислородных групп во время обработки металла травлением. Спектры XPS в области с1s (рис. S4, ESI+) показал, что пик при 284,6 эВ, соответствующий C = C / C-C, был ослаблен после разрушения системы, сопряженной с углеродом, и введения углеродных дефектов. В хорошем согласии с анализом XANES, спектры XPS в области о1s показали, что количество C = O группы, которые могли бы выступать в качестве сайтов для реагирования и продвижения

Адсорбция Na⁺, увеличенная при появлении дефектов (Рис. 1с). Относительные количества групп С-ОН/О-С-О соответствовали тенденции, противоположная тенденции для групп С=О, отнесенной к С-О энергия связи слабее, и, следовательно, связи С-О легче разрушаются. Обратите внимание, что не было дополнительных функциональных групп кислорода импортированных во время синтеза пористого графена. Следовательно, увеличенное отношение количества С=О к количеству С-ОН/О-С-О показало, что введенные углеродные дефекты могут вызывать локальное электронное перераспределение и придают плотности заряда углеродной матрице лучшее сродство к кислороду, что приводит к эволюции функциональных групп кислорода, как показано на рис. 1d. Тем не менее, все еще необходимо провести дальнейшее исследование детального механизма.

Были получены спектры TG-MS для точной оценки содержания кислорода функциональные группы в углеродном каркасе в соответствии с различиями между термической стабильностью различных видов кислородные группы (рис. 2a-d).^{18,19} Относительное количество групп со связями С=О для образца Ni-PG было выше, чем для графен, в то время как относительное количество связей С-О было ниже, выводы совпадают с выводами XANES и XPS анализы и дальнейшее подтверждение гипотезы о том, что кислород функциональные группы выделялись при введении дефектов (Рис. 2e). Кроме того, из-за тенденции карбоксильных групп распределяться вдоль краевых участков графена, уменьшенная относительные количества карбоксильных групп в образце Ni-PG отражают как показало исследование XANES, в нем было более низкое содержание краевых дефектов.²⁰

Начальные три цикла кривых CV Ni-PG представлены на рис. 3a. Интенсивный пик при 0,8 В соответствовал разложению электролита и образованию твердого электролита

межфазный слой при первом катодном сканировании, и он исчез в последующих циклах, иллюстрирующих, что такие необратимые реакции в основном происходили в первых циклах. Примечательно, что диаграммы CV хорошо перекрывались в следующих циклах, что указывает на хорошую обратимость Ni-PG электрода. Появилась пара окислительно-восстановительных пиков при 2,3/2,2 В после первого цикла, что объясняется обратимой реакцией Na⁺ с открытыми дефектными участками и поверхностным кислородом функциональные группы.²¹ Кроме того, резкие окислительно-восстановительные пики с центром при 0,01 В могут быть связаны с интеркаляцией/деинтеркаляцией Na⁺.

Циклические свойства образцов оценивали при 2 А/г-1 после активации электродов при 0,05 А г⁻¹ в течение первых пяти циклов (рис. 3b). Электрод Ni-PG показал наилучшую циклическую производительность с удельной емкостью 153,5 мА ч г⁻¹ после 160 циклов, что выше, чем 141,5, 136 и 124 мА ч г⁻¹ значения для Co-PG, Fe-PG и графена соответственно. Обратите внимание, что коэффициент возможности пористого графена были в разной степени лучше чем у графенового электрода (рис. 3c). Для образца Ni-PG удельные емкости 261,6, 251,1, 248,7, 225,1, 202,1 и 174,4 мА ч г⁻¹ были достигнуты при плотностях тока 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1 и 2 А г⁻¹ соответственно. Когда плотность тока при снижении до 0,05 А / г емкость составила 282,3 мА / ч г⁻¹ достигается улучшение емкости на 27% по сравнению с графеном. Тенденция увеличения емкости может быть отнесена к эффекту активации электрода, включающему обратимое образование проводящей гелеобразной пленки на электроде поверхности, вызванной разложением электролита, и к большому количеству активных центров накопления натрия (т.е. дефектов и функциональные группы кислорода), подвергающиеся воздействию во время циклирования.^{22,23} Высокие электрохимические характеристики Ni-PG, лучшие из образцов протестирован, может быть отнесен к его умеренному размеру пор, синергетическому эффекту его дефектов и функциональных групп кислорода, а также его увеличенное количество связей С = О, которые действовали как натрий места накопления и повысили кинетику накопления Na⁺. Измерение EIS- были предприняты улучшения, чтобы получить представление о кинетике реакции образцы. Сопротивление переносу заряда R_{ct} Значения были рассчитано на основе установленных эквивалентных электрических цепей и составляет 7,72, 10,36, 15,49 и 17,69 Ом для графена, Co-PG, Ni-PG и Fe-PG соответственно (рис. 3d). Слегка увеличенный R_{ct} здесь,

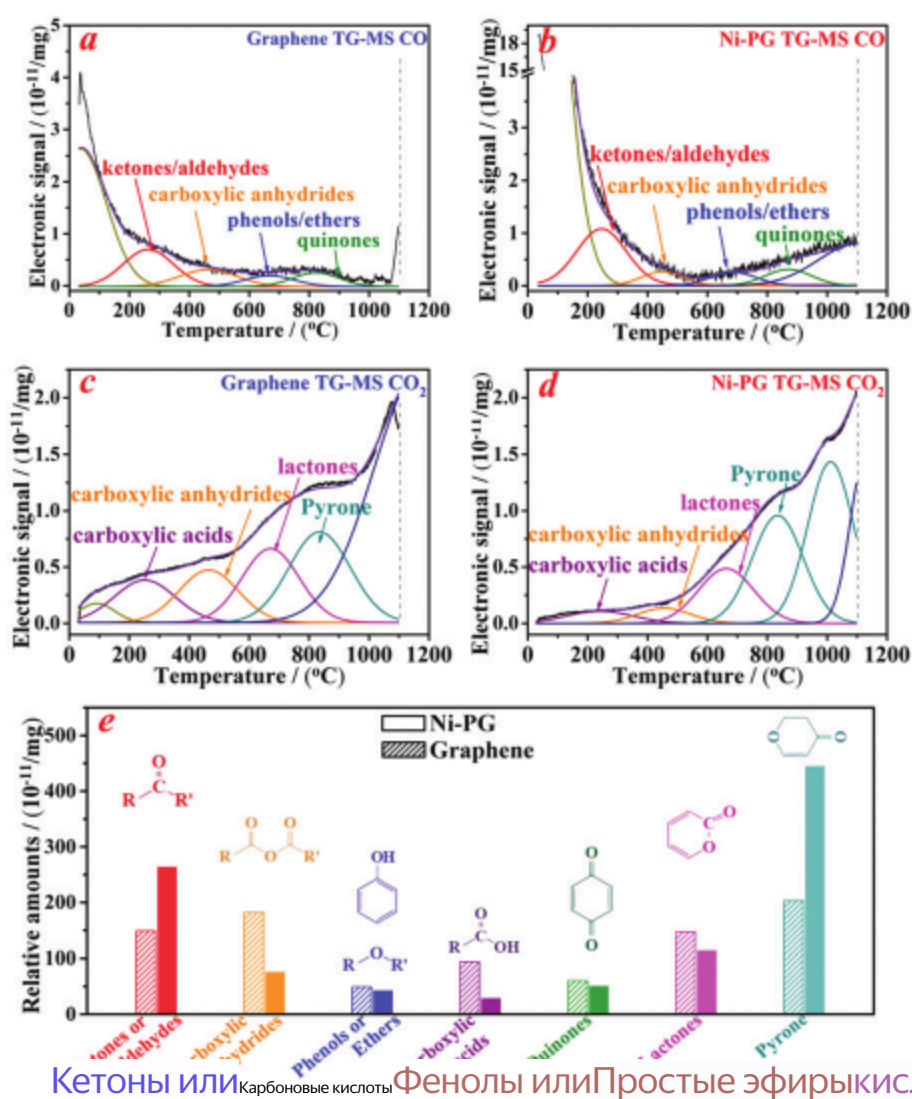


Рис. 2 (a-d) спектры TG-MS, показывающие (a и b) CO и (c и d) CO₂ профили эволюции (a и c) образцов графена и (b и d) Ni-PG, и (e) относительные количества функциональных групп кислорода в них.

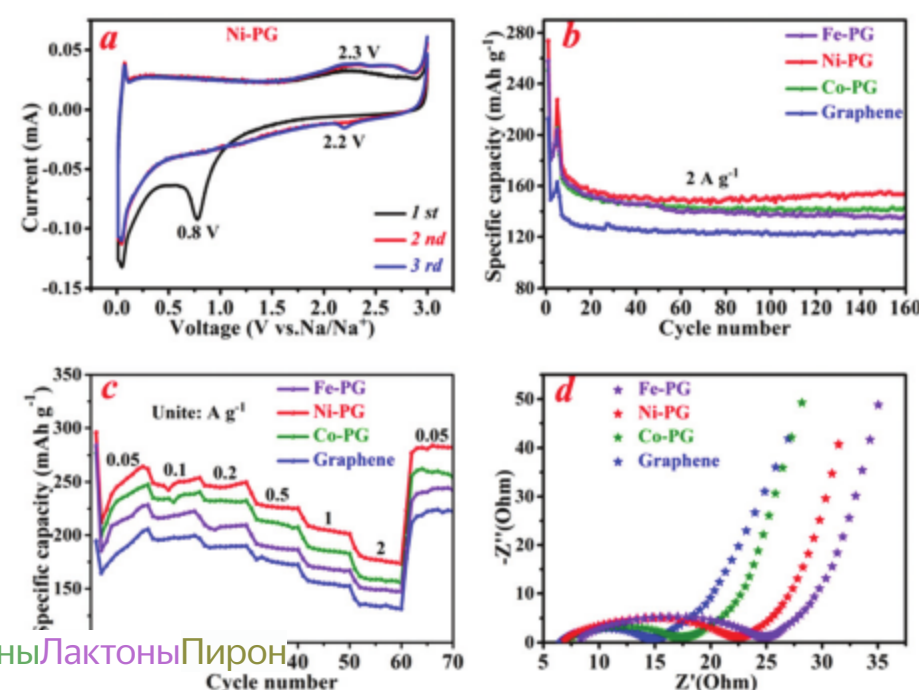


Рис. 3 (a) Профиль CV Ni-PG. (b) Характеристики езды на велосипеде при характеристике и (d) анализы EIS всех образцов.

2 Аг⁻¹ (c) оценка

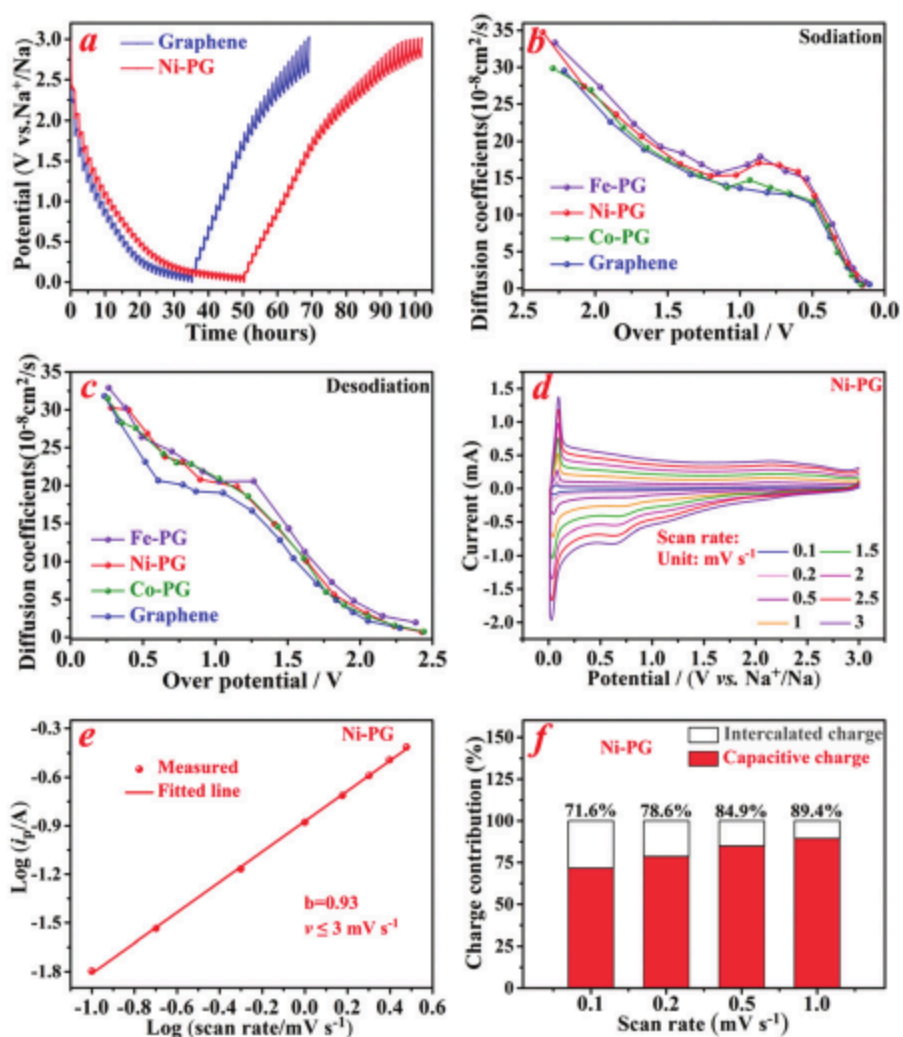


Рис. 4 (а) Кривые ГИТА Ni-PG и графена. (b и c) рассчитаны коэффициенты диффузии во время (b) содирования и (c) десодирования. (d) CV кривые, (e) значение b и (f) коэффициенты емкостного вклада Ni-PG.

т. е. Меньшая электронная проводимость, по-видимому, была обусловлена вызванное дефектами разрушение системы, сопряженной с углеродом л.

Метод GITT (рис. 4а и рис. S5, ESI+) был применен к оцените кинетику электродов и диффузию коэффициенты переноса Na^+ D_{Na} в различных электродах были оценены с использованием уравнения

$$D = 4(mV_M) / (MS)^2 ((\Delta E_s) / (\Delta E_r))^2 / \pi \tau. \quad (1)$$

В D_{Na} значения образцов пористого графена были получены таким образом таким образом было определено, что они были выше, чем у графена во время процесс заряда/разряда (рис. 4b и c) и отображать тенденцию идентичную тенденции изменения размеров пор. Эти результаты могут быть объясняется укороченным путем диффузии Na^+ , обеспечиваемым сформированными порами и ослабленным эффектом стерических помех кислородсодержащие группы, участвующие в накоплении Na^+ кинетика и скоростные характеристики. 24 кривых CV при различных скоростях сканирования от 0,1 до 3 мВ s^{-1} были получены, чтобы получить представление о механизме накопления натрия в Ni-PG (рис. 4d). Значение b (0,93, Рис. 4е) приближение к 1 было рассчитано на основе уравнения $i = av^b$ подразумевающего процесс, обусловленный поверхностной емкостью из-за увеличенного количества дефектов и активных кислородных групп. коэффициенты емкостного вклада были определены с использованием уравнения $i = k_1 v + k_2 v^{1/2}$ было обнаружено, что это отношение увеличивается со скоростью развертки и достигает 89,4% при 1 мВ s^{-1} указывает на критическую роль, которую играет процесс адсорбции в условиях сильного тока (рис. 4f).1

В заключение, образцы пористого графена с различными размеры пор были продемонстрированы для SiB-анодов. Результаты показали, что образование определенных типов дефектов на графене

могло индуцировать выделение функциональных групп кислорода, и было предсказано, что дефекты кольца будут более ключевыми, чем краевые дефекты электрохимических характеристик и быть ответственным ответственным за распределение кислородных групп со связями C=O. Учитывая широкое использование графена, мы ожидаем, что результаты настоящего исследования позволят получить важную информацию об оптимизации дефектов углерода и функциональных групп кислорода, а также к рациональному дизайну углеродных материалов, содержащих дефекты, в области энергетики.

Эта работа была поддержана Молодежным фондом (201701D221070), План ключевых исследований и разработок (Международный проекты научно-технического сотрудничества, 201803D421011) и крупные проекты (МС2015-04) провинции Шаньси.

Конфликты интересов

Конфликтов, о которых нужно заявлять, нет.

Примечания и ссылки

- 1 Х. Хоу, Х. Цю, В. Вэй, Ю. Чжан и Х. Цзи, Научный журнал "Энергетика", 2017, 7, 1602898.
- 2 Дж. Чжу, Ю. Хуан, В. Мэй, К. Чжао, К. Чжан, Дж. Чжан, И. С. Амиину и С. Му, Ангью. Химия., Среднее изд., 2019, 58, 3859-3864.
- 3 Ю. Цзян, Л. Ян, Т. Сун, Дж. Чжао, З. Лю, О. Чжо, Х. Ван, К. Ву, Дж. Ма и З. Ху, ACS Catal., 2015, 5, 6707-6712.
- 4 Д. Ло, Дж. Сюй, К. Го, Л. Фан, Х. Чжу, К. Ся и Х. Ся, советы. Функция. Матер., 2018, 28, 1805371.
- 5 З. Лю, Л. Цзян, Л. Шэн, К. Чжоу, Т. Вэй, Б. Чжан и З. Фань, Adv. Функция. Матер., 2018, 28, 1705258.
- 6 А. С. Феррари и Д. М. Баско, нац. Нанотехнол., 2013, 8, 235-246.
- 7 М. Кан, Х. Чжао, Дж. Е, У. Сон, Х. Шен, Дж. Ми и З. Ли, Дж. Матер. Химия. А, 2019, 7, 7565-7572.
- 8 Дж. Ду, Ф. Ченг, С. Ван, Т. Чжан и Дж. Чен, научный сотрудник, 2014, 4, 4386. 9 Х. Чжан, Дж. Чжоу, К. Лю, Х. Чен и Х. Сонг, Дж. Матер. Химия. А, 2016, 4, 8837-8843.
- 10 Х. Цао, Х. Чжоу, К. Чжэн и З. Лю, Углерод, 2015, 89, 41-46. 11 Л. Джи, М. Рао, Х. Чжэн, Л. Чжан, Ю. Ли, У. Дуань, Дж. Го, Э. Дж. Кэрнс и Ю. Чжан, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 18522-18525.
- 12 В. Ван, Л. Шан, Г. Чанг, К. Янь, Р. Ши, Ю. Чжао, Г. И. Н. Уотерхаус, Д. Янг и Т. Чжан, Adv. Mater., 2019, 31, 1808276.
- 13 Ю. Цзя, Л. Чжан, А. Ду, Г. Гао, Дж. Чен, Х. Янь, К. Л. Браун и Х. Яо, Adv. матер., 2016, 28, 9532-9538.
- 14 Дж. Гао, Ю. Ван, Х. Ву, Х. Лю, Л. Ван, К. Ю, А. Ли, Х. Ван, К. Сун, З. Гао, М. Пэн, М. Чжан, Н. Ма, Дж. Ван, У. Чжоу, Г. Ван, З. Инь и Д. Ма, Ангью. Химия., Среднее изд., 2019, 131, 15233-15241.
- 15 Ю. Гао, Г. Ху, Дж. Чжун, З. Ши, Ю. Чжу, Д. С. Су, Дж. Ван, Х. Бао и Д. Ма, Ангью. Химия., междунар. изд., 2013, 52, 2109-2113.
- 16 К. Ким, П. Чжу, Н. Ли, Х. Ма и Ю. Чен, Углерод, 2011, 49, 1745-1751.
- 17 Дж. Чжун, Дж. Дэн, Б. Мао, Т. Се, Х. Сун, З. Моу, К. Хун, П. Ян и С. Ван, Carbon, 2012, 50, 335-338.
- 18 Г. С. Шимански, З. Карпинский, С. Биньяк и А. Святковский, Углерод, 2002, 40, 2627-2639.
- 19 Дж. Сюй, Дж. Чжао, Дж. Сюй, Т. Чжан, Х. Ли, Х. Ди, Дж. Ни, Дж. Ван и Дж. Сен, Инд. англ. Химический журнал, 2014, 53, 14272-14281.
- 20 И. Я. Чон, Ю. Р. Шин, Г. Дж. Сон, Х. Дж. Чой, С. Я. Бэ, Дж. Махмуд, С. М. Юнг, Дж. М. Со, М. Дж. Ким, Д. Ук Чанг, Л. Дай и Дж. Б. Бэк, Профессор. Natl. Академия наук США, 2012, 109, 5588-5593.
- 21 Г. Цзоу, Х. Хоу, Г. Чжао, З. Хуан, П. Гэ и Х. Цзи, Зеленая химия., 2017, 19, 4622-4632.
- 22 Дж. Руан, Т. Юань, Ю. Панг, С. Ло, К. Пэн, Дж. Янг и С. Чжэн, Углерод, 2018, 126, 9-16.
- 23 М. Ван, З. Янг, В. Ли, Л. Гу и Ю. Ю, Малый, 2016, 12, 2559-2566. 24 Ю. Вэнь, К. Хэ, Ю. Чжу, Ф. Хань, Ю. Сюй, И. Мацуда, Ю. Ишии, Дж. Камингс и К. Ван, нац. Commun., 2014, 5, 4033.