

Проверить наличие обновлений

Прочитано 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  
Цинчян 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 типами дефектов, особенно те, которые в основном содержат связи C=O распределены по краям кольцевых дефектов и повышенное накопление Na\*.

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<sup>2</sup> 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<sup>+</sup>, а дефекты вдоль пор, по-видимому, обеспечили дополнительные активные центры накопления Na<sup>+</sup>, придающие материалу улучшенные электрохимические свойства, в частности удельная емкость 153,5 mA/ч g<sup>-1</sup> при 2 A g<sup>-1</sup>. 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 послеудаления 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

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<sup>+</sup>, 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<sup>+</sup>. Однако существует множество типов углеродных дефектов и, что важно, функциональные группы кислорода

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

Ключевая лаборатория углеродных материалов В CAS, Институт углемехими, 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 существование 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.

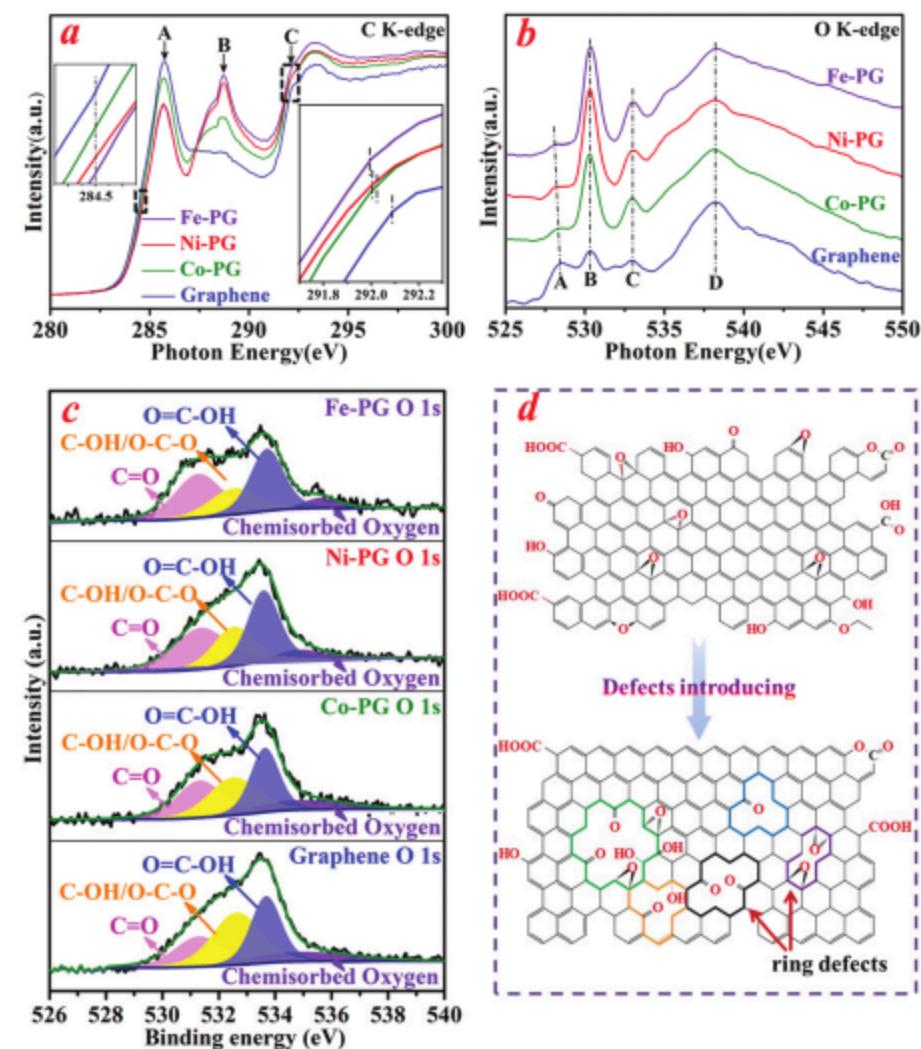


Рис. 1 (а и б) спектры XANES на (а) границе С К и (б) границе О К. (с) Рентгеновские спектры в области O1s всех образцов. (д) Принципиальная схема выделения функциональных групп кислорода при введении дефектов.

Химические состояния и структурные особенности образцов были охарактеризованы путем получения их спектров XANES. На С 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  $\pi^*$  и  $\sigma^*$  состояний в гексагональных графитовых листах.<sup>11</sup> Признак В был связанный с резонансами  $1s \rightarrow \pi^*$  от кислородных функциональных групп, содержащих C = O связи, которые могли бы служить реакционноспособными сайтами и приносить пользу Na<sup>+</sup> хранение.<sup>7,12</sup> 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%.<sup>12</sup> 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

обработки.<sup>13,14</sup> 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,<sup>15</sup> что

согласуется с<sup>15</sup> Рамановским анализом. Более того, признак С, соответствующий

Состояния C-C  $\sigma^*$  при 292,1 эВ сместился в сторону более низкой энергии

при преобразовании графен в Fe-PG (вставка), что свидетельствует об увеличении количества углеродных дефектов в sp<sup>2</sup> Кольца.<sup>12</sup>

Эти результаты показали, что усиление рамановского D-диапазона

было в основном вызвано увеличением концентрации кольцевых дефектов

вместо краевых дефектов. Соответствующие различия в

признаком В предполагают, что кислородные группы, включая C = O связи, в основном присутствовали на кол-

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.<sup>16</sup> 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.<sup>16</sup>

Объектов, обозначенных как В, С и D с центрами в 530,3, 532,9 и 538,2 эВ, могут

быть отнесены к  $\pi^*$  резонансу C = O связи, состояния

O-H  $\sigma^*$  в основных фенольных

группах и переходы C-O  $\sigma^*$  в различных C-O группах соответственно.<sup>17</sup>

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 c1s (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

o1s показали, что количество C = O группы, которые

могли бы выступать в качестве сайтов для реагирования и продвижения

Адсорбция  $\text{Na}^+$ , увеличенная при появлении дефектов (Рис. 1c). Относительные количества групп  $\text{C}-\text{OH}/\text{O}-\text{C}-\text{O}$  соответствовали тенденция, противоположная тенденции для групп  $\text{C}=\text{O}$ , отнесенной к  $\text{C}-\text{O}$  энергия связи слабее, и, следовательно, связи  $\text{C}-\text{O}$  легче разрушаются. Обратите внимание, что не было дополнительных функциональных групп кислорода импортированных во время синтеза пористого графена. Следовательно, увеличенное отношение количества  $\text{C}=\text{O}$  к количеству  $\text{C}-\text{OH}/\text{O}-\text{C}-\text{O}$  показало, что введенные углеродные дефекты могут вызывать локальное электронного перераспределения и придают плотности заряда углеродной матрице лучшее средство 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 кислородных групп (рис. 2a-d).<sup>18,19</sup> Относительное количество групп со связями  $\text{C}=\text{O}$  для образца Ni-PG было выше, чем для графен, в то время как относительное количество связей  $\text{C}-\text{O}$  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.<sup>20</sup>

Начальные три цикла кривых CV Ni-PG представлены на рис. 3a. Интенсивный пик при 0,8 В соответствовал разложению положение электролита и образование 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  $\text{Na}^+$  с открытыми дефектными участками и поверхностным кислородом функциональные группы.<sup>21</sup> Кроме того, резкие окислительно-восстановительные пики с центром при 0,01 В могут быть связаны с интеркаляцией/деинтеркаляцией  $\text{Na}^+$ .

Циклические свойства образцов оценивали при 2 А/г-1 после активации электродов при 0,05 А  $\text{g}^{-1}$  в течение первых пяти циклов (рис. 3b). Электрод Ni-PG показал наилучшую циклическую производительность с удельной емкостью 153,5 мА ч  $\text{g}^{-1}$  после 160 циклов, что выше, чем 141,5, 136 и 124 мА ч  $\text{g}^{-1}$  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  $\text{g}^{-1}$  были достигнуты при плотностях тока 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1 и 2 А  $\text{g}^{-1}$  соответственно. Когда плотность тока при снижении до 0,05 А / г 1 емкость составила 282,3 мА ч  $\text{g}^{-1}$  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 большему количеству активных центров накопления натрия (т.е. дефектов и функциональные группы кислорода), подвергающиеся воздействию во время циклирования.<sup>22,23</sup> 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  $\text{C}=\text{O}$ , которые действовали как натрий места накопления и повысили кинетику накопления  $\text{Na}^+$ . 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,

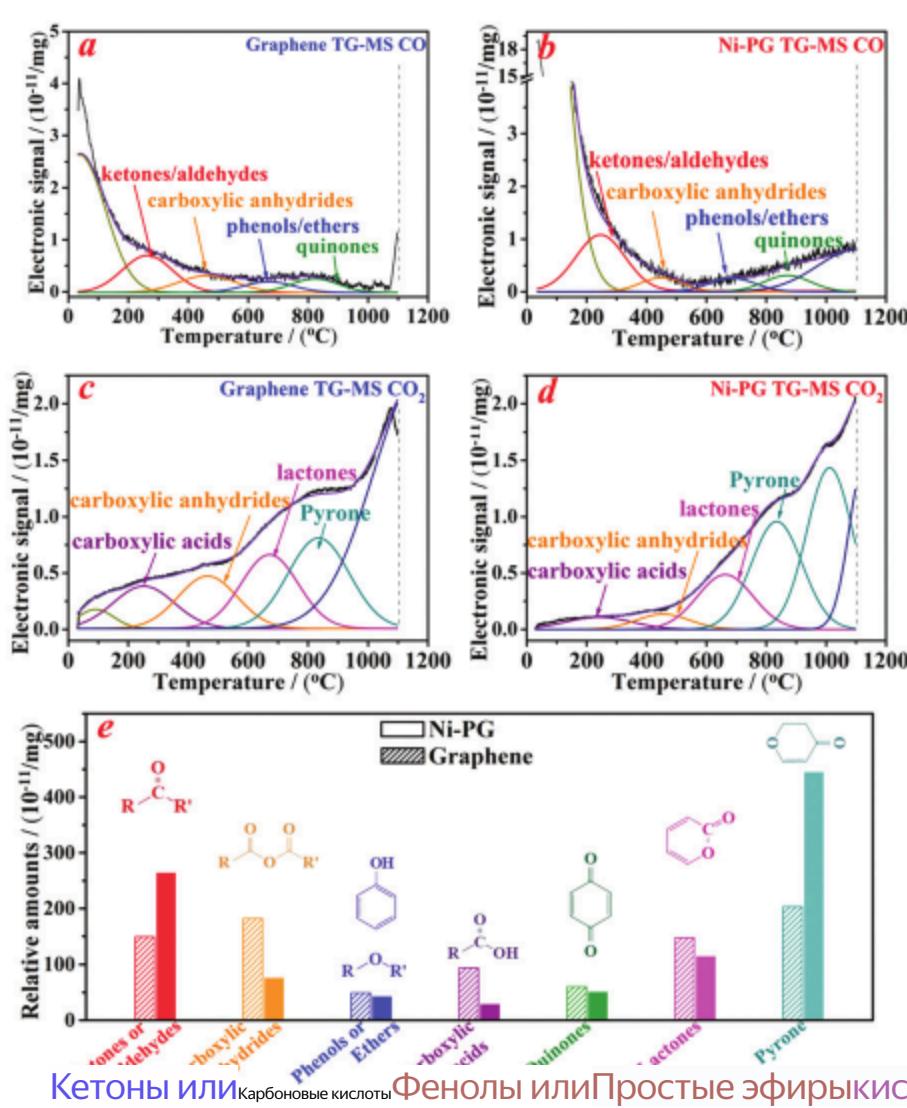


Рис. 2 (a-d) спектры TG-MS, показывающие (a и b)  $\text{CO}$  и (c и d)  $\text{CO}_2$  профили эволюции (a и c) образцов графена и (b и d) Ni-PG, и (e) относительные количества функциональных групп кислорода в них.

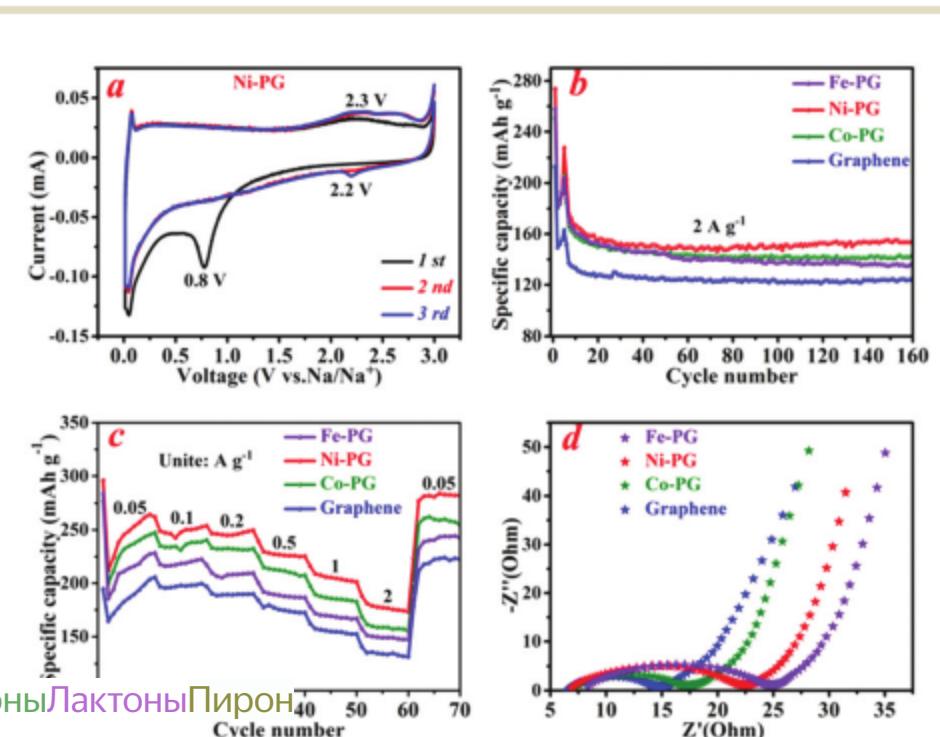


Рис. 3 (a) Профиль CV Ni-PG. (б) Характеристики езды на велосипеде при характеристики и (d) анализы EIS всех образцов.

$2 \text{A g}^{-1}$  (c) оценка

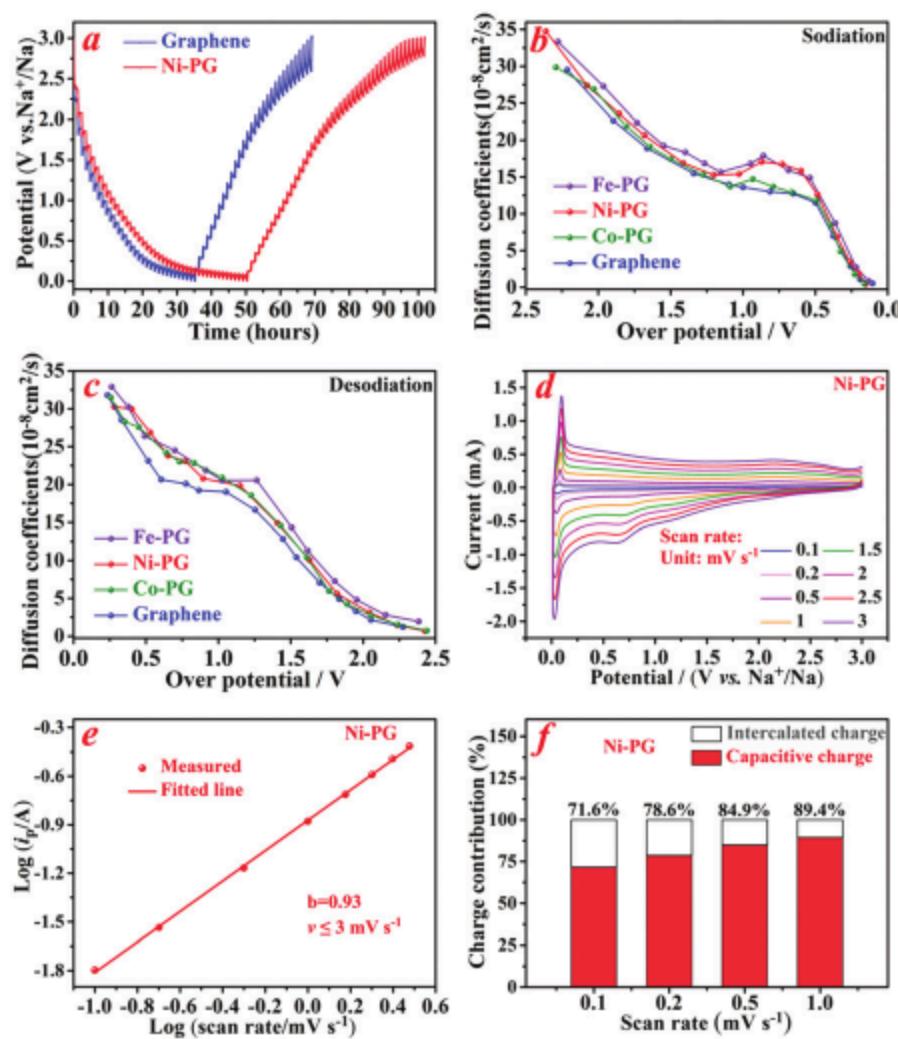


Рис. 4 (а) Кривые ГИТТА Ni-PG и графена. (б и с) рассчитаны коэффициенты диффузии во время (б) содирования и (с) десодирования. (д) CV кривые, (е) значение b и (ф) коэффициенты емкостного вклада Ni-PG.

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

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

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

В  $D_{\text{Na}}$  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. 4б и с) 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. 4д). 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  $i = k_1v + k_2v^{1/2}$  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. 4ф).

В заключение, образцы пористого графена с различными размерами 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 (MC2015-04) 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. 9Х. 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, Адв. 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. Мой, К. Хун, П. Ян и С. Ван, Carbon, 2012, 50, 335-338.
- 18 Г. С. Шиманский, З. Карпинский, С. Биняк 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. Ди и Дж. Б. Эк, 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. Малый, 2016, 12, 2559-2566. 24 Ю. Вэнь, К. Хэ, Ю. Чжу, Ф. Хань, Ю. Сюй, И. Мацууда, Ю. Ишии, Дж. Камингс и К. Ван, нац. Commun., 2014, 5, 4033.