

硬碳的世界不平凡

王前前¹, 马浩宇¹, 王祺^{1,*}, 谢钢^{1,2,*}

¹ 西北大学化学与材料科学学院, 化学国家级实验教学示范中心, 西安 710127

² 西北大学榆林碳中和学院, 陕西省碳中和技术重点实验室, 西安 710069

摘要: 硬碳作为一种碳基材料, 包括树脂碳、有机聚合物热解碳、炭黑等碳材料, 因其具有独特的结构而引起广泛关注。本文借用拟人化的手法, 以科普讲座的形式介绍了硬碳的结构、制备过程、性质及应用, 有助于让读者更深一步地认识硬碳材料。

关键词: 碳材料; 硬碳; 科普

中图分类号: G64; O6

The Extraordinary World of Hard Carbon

Qianqian Wang¹, Haoyu Ma¹, Zhen Wang^{1,*}, Gang Xie^{1,2,*}

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China.

² Shaanxi Key Laboratory for Carbon Neutral Technology, Carbon Neutrality College (Yulin), Northwest University, Xi'an 710069, China.

Abstract: Hard carbon, encompassing resin carbon, pyrolytic carbon from organic polymers, carbon black, and other carbonaceous materials, garners significant attention due to its distinctive structure. This paper adopts an anthropomorphic approach through popular science lectures to introduce the structure, preparation methods, properties, and applications of hard carbon. This approach aims to deepen readers' understanding of hard carbon materials.

Key Words: Carbon materials; Hard carbon; Popularization of science

“叮铃铃…叮铃铃…”伴随着响起来的铃声, 小化抱着笔记本跟着人流涌入学术教室, 刚找到位置坐下, 就听见讲台上的主持人拿起麦克风说道: “尊敬的各位朋友, 你们好! 一眼望去整个教室几乎座无虚席, 我感受到了你们高度的热情! 热烈欢迎大家来到今天的科普讲座《硬碳的世界不平凡》, 请大家保持安静, 沉浸式倾听这场讲座, 让我们请出今天的讲座嘉宾——硬碳先生。”

观众席上响起了雷鸣般的掌声。硬碳先生缓缓地鞠躬后, 微笑着招手, 并开口说道: “大家好! 我叫硬碳, 英文名称Hard Carbon (简称HC), 也可以称呼我难石墨化碳, 平常大家见到的树脂碳、有机聚合物热解碳、炭黑等碳材料指的都是我, 非常荣幸在这里和大家见面, 接下来我向大家详细地介绍有关于我的内容, 请大家跟随我一起走进这个不平凡的小世界吧。”

收稿: 2024-05-07; 录用: 2024-07-03; 网络发表: 2024-12-18

*通讯作者, Emails: wangzhen318@stumail.nwu.edu.cn (王祺); xiegang@nwu.edu.cn (谢钢)

基金资助: 国家自然科学基金科学传播类项目(52342312)

1 硬碳的结构

硬碳先生从容地开口说道：“我来自一个大家族——碳家族，大家都知道，碳元素在我们生活中的重要性是不言而喻的，它是我们地球上一切生命组成的基础^[1]。我们碳家族可是一个很热闹的大家族，家族里的成员人才济济，可分为：晶体‘三兄弟’——石墨、金刚石和富勒烯，他们的‘辈分’很高，我称呼他们仨为‘大哥’；其次就是无定形碳‘哥俩’——软碳和‘我’硬碳，我们无定形碳‘哥俩’中的碳原子排列和晶体‘三兄弟’有着不同，呈现出短程有序、长程无序的特点。但是我们无定形碳和晶体碳一样都是单质碳，是碳家族里典型的同素异形体^[2]。

“晶体碳石墨、金刚石和富勒烯这三位大哥其实已经是大家的老朋友了，经常能看到他们的身影，他们三位也很容易被辨认出，其中石墨‘大哥’在我们家族中的地位举足轻重，由他衍生出了许多新的碳材料，例如：将石墨加热到1200 °C以上时，碳层状结构会变成两个端口呈现封闭状态的管状结构，即得到一维碳纳米管；还可以通过石墨剥离得到以 sp^2 杂化形成的二维碳纳米材料——石墨烯；以及通过 sp 和 sp^2 混合杂化形成的新的全碳纳米结构材料——石墨炔^[3]，这些衍生出的新型碳材料使我们的碳家族日益壮大。

“我们无定形碳‘哥俩’软碳和硬碳的结构同石墨‘大哥’有着相似之处，在石墨‘大哥’的结构中，每个碳原子都通过 sp^2 杂化和相邻三个碳原子形成共价键，形成六角网状的同层平面结构，这些层面网状结构依靠范德华力连接构成整体结构^[4]。我们无定形碳的结构中也存在着石墨‘大哥’的碳片层结构，即短程有序，但和石墨‘大哥’不同的是，我们由于一些石墨片层随机平移、旋转或弯曲会出现程度不同的堆叠、错位，这样整体上形成无序结构，显现出长程无序的特点。因此，我们的碳分子层不像石墨‘大哥’是连续的周期性排列，宏观上就不呈现晶体性质^[5]。

“那我的结构形象到底是怎样的呢？外观上看，我——树脂碳、有机聚合物热解碳和炭黑各不相同，有球形、线状或多孔结构等，因此确定我的结构经历了一个漫长的过程。1951年，科学家Franklin发现我是由随机取向的石墨纳米片层组成，并被无定形区域束缚，即由大量无序的石墨微晶和无定形组成类似‘纸牌屋’结构^[6]，虽然没有特定的模型来说明我的结构，但可以用‘无定形’结构来总结概括。

“如图1所示，总的来说，我的结构可以用四个指标说明：一是碳层卷曲程度即曲率，因为弯曲的石墨片层是我的结构基本组成单元，石墨纳米片的平均曲率半径约为1.6 nm，因此我很难再进行平行堆叠和进一步石墨化。二是纳米孔隙，这种弯曲的石墨片层相互连接就会形成高度扭曲的结构，出现许多纳米孔隙，包括开孔和闭孔两种孔隙，开孔能增大我的比表面积，闭孔则与我的性质息息相关。三是缺陷，我的结构中还存在大量的缺陷位点，从而为其他离子嵌入到其中提供更多的

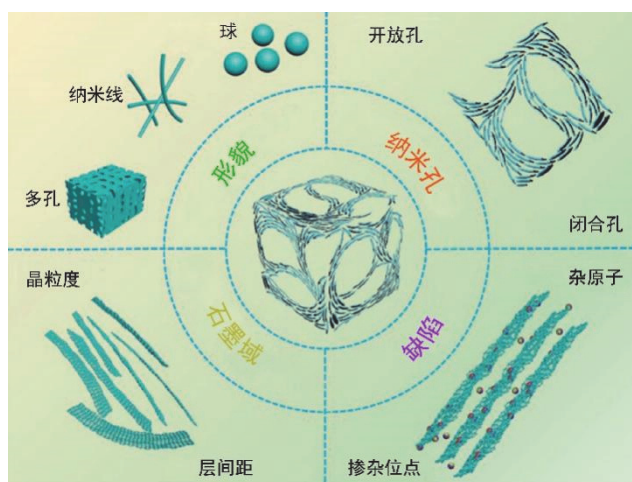


图1 硬碳结构示意图^[7]

空间。这里的缺陷主要有两种类型：固有缺陷和外在此缺陷。固有缺陷包括纳米片上的空位、空穴和边缘，主要由悬空键和 sp^3 杂化碳与其他结构支链组成。外在缺陷是指非均相原子，最常见的是出现在空位和边缘的含氧官能团。四是层间距，与石墨‘大哥’晶体的碳层间距(0.335 nm)相比，我的结构中相互扭曲的碳层使得彼此之间的排斥力增加，因此具有更大的层间距(约0.37–0.40 nm)。这种结构的优势在于扩展了离子运输的路径，缩短了离子传输的距离，在较低的电势下可以释放出较大的可逆容量。

“我的结构说得差不多了，现在来谈谈无定形碳中的软碳‘二哥’，它通常指沥青、石油焦、碳纤维等，也叫做易石墨化碳。虽然我和软碳‘二哥’同为无定形碳，大多数人比较容易将我俩混淆，但事实上软碳的无序石墨微晶程度相对我来说较低，不存在大量的空位、缺陷位点。

“此外，我和软碳‘二哥’在一定温度下会发生不同的结构改变，具体来说，当热解温度在1700–3000 °C时，软碳的无序碳层结构会变成石墨‘大哥’的有序晶体结构，这也是他被叫做易石墨化碳的缘由；而即使热解温度达到3000 °C以上，我硬碳也不会变成均匀规律的石墨晶体结构，还是维持短程有序、长程无序的无定形结构，所以我相较于软碳，是难石墨化碳^[8]。不过，我在1000–1600 °C的高温处理下也会展现出不同的石墨化程度，这是我最显著的结构特点呢！”

2 多样的前驱体

此时，大家在现场认真地讨论了起来，有积极活跃的观众主动举手说道：“既然硬碳先生说您在不同的热解温度下有着不同的结构，那是不是意味着您是在高温下烧制得来的呢？”

“对！没错！你的推断是正确的、合理的！”硬碳先生回答道。

“是这样的，制备我的具体流程(图2)主要包括原材料的选择、粉碎、预处理和热解四大步骤。制备我的原材料种类很多样，由原材料制备得到的我会保留一部分原材料的结构特征，就像你们通过遗传保留着父母的身体特征一样。这里，制备我的原材料被叫做前驱体，包括树脂、煤、生物质等富氧物质，通常，将这些前驱体在超过1000 °C的高温下进行烧制就得到我了。注意哦！不同的前驱体会让我在微观结构、缺陷程度和孔隙数量等多方面表现差异^[9]。



图2 硬碳的制备流程图

“这里，树脂前驱体包括酚醛树脂、环氧树脂、糠醛树脂等，这些树脂虽然成本比较昂贵，但制备出来的我具有结构易控制的优点^[10]。以煤作原料呢，来源广泛、价格低廉，但杂质含量高，制备高品质的我需要认真除杂。用生物质制备的硬碳材料能保留自身原本的孔洞结构，通常生物质包含所有的植物、动物和微生物，其中植物是主要成分，淀粉、纤维素和木质素是三种主要的天然植物聚合物。还要特别提醒一下，如果是富氢材料的前驱体，如聚氯乙烯、聚苯胺、腐殖酸、石油化工原料及其下游产品(如沥青、石油焦等)，则会在高的碳化温度下石墨化形成软碳‘二哥’。

“前驱体确定之后，就来到制备过程的第二步——粉碎成不同尺寸，以增大原材料表面积，从而在下一步能够拥有更好的除杂效果。

“因为原材料中的杂质会影响最终我的纯度，所以预处理工艺这一步主要指除杂，方法包括对前驱体加酸、碱或水洗涤等，之后再干燥，这一步的任务就完成了。

“然后来到制备流程的最后一步——热解，热解过程对我的结构起着决定性作用，这一过程中可

能包含芳构化、缩聚、碳层形成、生长等多个反应步骤，伴随着H₂、CO₂、CO等气体的释放，会对我的碳层间距、碳层数、缺陷和空位点这些结构参数进行调节，抑制平行碳层的生长，形成刚性交联的微观结构。热解温度通常选择在1000–1600 °C，可以一步直接碳化，也可以分步碳化(预碳化和二次碳化)，事实证明在直接碳化前引入预碳化后，可以调整碳源中的氧官能团构型，增加羰基数，并且能降低生产中原料的挥发作用，从而改变我的结构和性能表现。此外，预碳化的处理方式有多种选择，这里我简单介绍下目前制备中常用的预碳化方法：水热碳化法可使最终结构中产生更多的活性位点；微波辐射合成是一种节能省时的方法，可在短时间内将反应物均匀加热到高温；此外，还有一些新型预碳化方法，例如：低温氢还原、预氧化、金属催化碳化等方法也有着良好的效果^[11]。

“总之，可供选择的原材料是多样的，不同的预处理方式、不同的碳化温度、碳化方式和升温速率，每一步的选择不同，最终都会对我的结构产生影响，即最终得到石墨化程度不同的我。”

3 电化学性能

“大家都知道，物质结构决定自身性质，这也是我们化学物质由结构推导性质的首要准则。我的性质同样也离不开我的结构，动动你们聪明的小脑袋，猜猜具有上述结构特点的我有什么性质呢？”硬碳先生问道。

大家都摇着头，带着期待的表情看着硬碳先生。

“哈哈，我也不卖关子了，直接说出来吧！小小的我拥有着电化学性能，可以用作电池材料。”现场出现了一阵震惊的惊呼声。

“让我来解释一下，石墨‘大哥’的层间距能够嵌入锂离子，因此被广泛应用于锂离子电池负极材料，生活中便携式电子设备的广泛应用和新能源汽车的快速发展，共同促进了以锂离子电池为代表的新型储能技术的发展，石墨‘大哥’在其中可是一位大功臣。可是由于地球上锂资源有限，而钠的储量更为丰富，所以现在正不断加大钠离子电池的研发和市场推广，电池产业希望发展成‘钠锂结合’的局面。可在开发过程中发现，石墨0.335 nm的层间距无法嵌入半径较大的钠离子，而我硬碳扭曲的碳层带来的0.37–0.40 nm更大的层间距可以轻松让钠离子插入其中，因此我就成了钠离子电池负极材料的优秀候选者。

“还因为我有丰富的孔隙结构，和大的层间距二者强强联手提供了更多的储钠位点，使得钠离子电池拥有较大的比容量(大约300 mAh·g⁻¹)，因而我作负极材料时钠离子电池具备充电快、成本低、电化学性能稳定等优势。但也由于我表面的特殊结构，导致电池首圈库伦效率较低，首圈库伦效率可是衡量电池电化学性能的重要指标，所以大量的研究工作者都在努力想办法改变我的结构使电池呈现更好的电化学表现。进一步，基于我拥有电化学性能，不仅仅被用作电池材料，还可以用于新型储能高性能器件——钠离子电容器。钠离子电容器兼具超级电容器高功率、循环寿命长和钠离子电池高能量密度等优点^[12]，其工作原理是电荷通过Na⁺插入负极存储起来，带相反电荷的阴离子吸附在正极表面。因此，与传统电容器相比，钠离子电容器存储电荷的能量高、能量密度大；而与钠离子电池相比，钠离子电容器可以更快速地充放电。目前看来，我在电化学方面发挥了不小的作用，以后多多期待和关注我将来更多的表现吧！”

“除了应用在钠离子电池和电容器，我在其他领域中也发挥出了不小的潜力。例如，我可以是水环境中染料、重金属和原油组分的有效吸附剂，也可以是还原氧反应的高效电催化剂^[13]。”

4 结语

“在最后呢，我还想说，化学的世界是宽阔的，也是丰富多彩的，每一个化学物质的世界都是不平凡的，我很开心通过这场科普讲座拉近了我们之间的距离，使更多的人知道我并对我有了更深入的了解。”硬碳先生深深鞠躬，继续说道：“感谢大家的光临，很愉快认识大家！如果大家有什

么疑问的话，欢迎与我积极地交流。”

观众席上掌声不停，主持人也正式宣告了这场科普讲座的结束。小化边跟随着人流退场时边内心感慨道：“今天这趟真没白来，学到了新的知识！真是意犹未尽，收获满满！”内心开始期待着：下一场的科普讲座来的会是哪位嘉宾呢？

参 考 文 献

- [1] 商虹, 顾宇, 王英滨. 大学化学, **2020**, *35* (12), 201.
- [2] 李洪光, 郝京诚. 大学化学, **2020**, *35* (11), 86.
- [3] 陈春霞, 彭进松, 周志强, 郭丽. 大学化学, **2023**, *38* (12), 135.
- [4] 张祖德. 无机化学. 第2版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2014.
- [5] 江成凡, 黄俊, 谢海波. 储能科学与技术, **2024**, *13* (3), 825.
- [6] 殷秀平, 赵玉峰, 张久俊. 电化学(中英文), **2023**, *29* (10), 224301.
- [7] Zhao, L. F.; Hu, Z.; Lai, W. H.; Tao, Y.; Peng, J.; Miao, Z. C.; Wang, Y. X.; Chou, S. L.; Liu, H. K.; Dou, S. X. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11* (1), 2002704.
- [8] 姜敏, 高银红, 阳尧, 高嘉祺, 孙兵, 张琴. 化工新型材料, **2024**, *52* (4), 42.
- [9] 谢浩杰, 郑冬芳, 罗霞, 李嘉旭. 浙江化工, **2023**, *54* (12), 8.
- [10] 黄晓伟, 温裕丰. 当代化工研究, **2023**, No. 21, 7.
- [11] Wu, C.; Yang, Y. R.; Zhang, Y. H.; Xu, H.; He, X. X.; Wu, X. Q.; Chou, S. L. *Chem. Sci.* **2024**, *15* (17), 6244.
- [12] 宗世荣, 王玲, 姚秋月, 延卫. 化工进展, **2024**, *43* (10), 5581.
- [13] Chu, Y.; Zhang, J.; Zhang, Y. B.; Li, Q.; Jia, Y. R.; Dong, X. M.; Xiao, J.; Tao, Y.; Yang, Q. H. *Adv. Mater.* **2023**, *35* (4), 202212186.