

碳材料电化学储能的第一性原理研究

冯子健

成都外国语学校，四川成都，610000；

摘要：本文聚焦于碳材料在电化学储能领域的第一性原理研究，阐述了第一性原理计算在电化学储能研究中的重要性，接着分析了碳材料独特的结构和电子特性对其电化学储能性能的影响机制。通过第一性原理计算，深入探究了碳材料在储能过程中的电荷转移、吸附能等关键物理量，揭示了碳材料电化学储能的微观机理。研究结果有助于为设计和开发高性能碳基电化学储能材料提供理论指导，推动电化学储能技术的发展。

关键词：碳材料；电化学储能；第一性原理；微观机理；电荷转移

DOI：10.64216/3080-1486.26.01.042

引言

鉴于全球对清洁能源的需求持续上升，电化学储能技术作为解决能源储存和转换难题的核心方法，已经引起了众多的关注。在诸多电化学储能材料当中，碳材料由于具有资源丰富、导电性好、化学性质稳定和结构可调控等特点，而成为人们关注的焦点。第一性原理计算是建立在量子力学原理基础上的理论计算方法之一，可以在原子与电子两个层次上深刻地揭示物质的物理性质与化学性质，对于了解电化学储能中碳材料的行为是一种有力的手段。

1 第一性原理的计算方法概述

1.1 密度泛函的理论基础

在研究碳材料电化学储能的基本原理时，密度泛函理论（DFT）被视为一个非常关键的理论基石，这一理论在量子力学中的应用核心是把多粒子体系问题化为单粒子问题来处理，大大简化了繁琐的计算过程，在密度泛函理论中，电子密度是其核心思想^[1]。其将体系基态能量视为电子密度泛函，可以通过解电子密度分布获得体系基态能量等物理性质。该方法以电子密度为基础进行描述，避免多电子波函数复杂解算，使计算复杂度大大降低，交换-关联能为密度泛函理论的关键概念，由于交换-关联能的精确求解十分困难，必须使用近似的方法。常用的近似技术包括局域密度近似（LDA）和广义梯度近似（GGA）。局域密度逼近假定交换-关联能仅与电子密度局域值相关，该逼近方法对某些简单体系的处理准确性更高。广义梯度近似考虑了电子密度的梯度特性，这使得它能更精确地描绘电子间的交互作用，并且在大部分场合下，比局域密度近似更为准确，密度

泛函理论也涉及 Kohn-Sham 方程，Kohn-Sham 方程把多电子体系这一复杂问题化为一组单电子方程，对其进行迭代求解可获得电子波函数及能量。实际计算时，一般用平面波基组对电子波函数进行展宽，并结合赝势方法处理原子核和价电子间的相互作用以提高计算效率，密度泛函理论为碳材料电化学储能的第一性原理研究奠定了坚实的理论基础，使我们能够从原子和电子的层面深入理解碳材料的结构和性质，为高性能碳基储能材料设计与优化提供一种强有力手段。

1.2 计算软件及参数设置

研究碳材料电化学储能第一性原理时，选用适当的计算软件并合理设定参数是关键。目前已有很多计算软件可用来根据第一性原理进行计算，VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) 就是使用较多的一种，VASP 作为一种基于平面波赝势计算方法的第一性原理计算软件包，具有精度高，可靠性好，适用性广的特点。本软件可以处理周期性与非周期性的系统，并支持结构优化、能量计算、电子结构分析以及其他许多计算任务，用 VASP 计算时需设置系列参数。

第一，平面波截断能设定问题。平面波截断可以确定平面波基组尺寸，直接关系到计算精度与效率。通常情况下，截断能愈大，计算精度愈高，而计算时间却随之延长。碳材料研究中，一般都需针对特定的系统及计算要求来选取适当的截断能。

第二，k 点网格设定。k 点网格是用来采样布里渊区的网格，其对于计算结果的精度有着至关重要的作用。对周期性体系而言，适当的 k 点网格可以确保计算结果趋于一致。设 k 点网格时需综合考虑体系对称性及晶体

结构等因素才能保证 k 点合理分布，赝势选择亦是其中一个至关重要的参数。赝势是用来表征原子核和价电子相互作用的一种手段，不同赝势有不同的准确性和适用范围。在碳材料研究中，为了确保计算结果准确，一般都要选取合适碳元素赝势，除此之外，还需引入一些额外的参数，例如电子自洽迭代的收敛准则和结构优化的收敛标准等。合理地设定这些参数，可确保计算稳定准确。实际计算中常需经过多次尝试与优化才能寻求到最合适的参数组合，才能得到可信的结果。

2 碳材料在电化学储能中的电荷转移机制

2.1 电荷转移理论模型

在碳材料电化学储能研究中，构建合理的电荷转移理论模型是理解其储能机制的基础。目前已有一些经典理论模型来描述碳材料电荷转移，其中以量子力学为理论基础，从电子量子态及能级角度考虑了碳材料中不同原子轨道之间电子跃迁问题^[2]。就碳材料而言，碳原子上电子云的分布比较复杂，外层电子运动状态对于电荷转移有着至关重要的作用。以二维碳材料石墨烯为例，碳原子 p 轨道电子构成离域 π 键，使电子可以在二维平面整体上自由运动，这一特殊电子结构使电荷转移变得高效，另一类以电化学动力学为基础，重点研究电荷转移时的动力学因素，例如电极反应速率和离子扩散速率。碳材料电极和电解质界面上，电荷转移同时伴有离子吸附、脱附和化学反应。模型中通过构建动力学方程对上述过程进行描述，进而对电荷转移速率及效率进行预测。以锂离子电池为例，锂离子嵌入与脱出碳负极材料时都会涉及到电荷传递问题，利用电化学动力学模型可分析锂离子扩散速率对于电荷转移效果的影响，也有一些以统计物理为基础的模型，认为电荷转移的过程是由大量微观粒子统计行为所决定。模型统计分析了大量碳原子及离子运动状态，以表征电荷转移宏观表现。以多孔碳材料为例，其大量孔隙结构给离子的扩散提供了大量渠道，利用统计物理模型可对孔隙内离子分布及迁移进行分析，并进一步了解电荷转移机理。

2.2 不同碳材料中的电荷转移路径

不同种类碳材料的微观结构及电子特性各不相同，导致其电化学储能时电荷转移路径也有差别，对石墨烯材料而言，特殊的二维平面结构决定了电荷转移基本沿二维平面发生^[3]。由于石墨烯上碳原子 p 轨道电子生成离域 π 键，使得电子能在平面上迅速运动，从而使电荷

能在石墨烯片层上进行高效转移。同时在石墨烯电极-电解质界面上，离子可通过物理吸附及化学吸附作用于石墨烯表面碳原子，而发生电荷传递。以超级电容器为例，电解质内的离子可以迅速地吸附在石墨烯的表面，形成双电层，以达到储存与释放电荷的目的，碳纳米管不仅是一种关键的碳基材料，还拥有一维的管状构造。碳纳米管内的电荷转移多沿管轴方向。碳纳米管管壁为碳原子六边形网格，电子可在管壁自由运动。另外，碳纳米管内外表面还可用作离子吸附、电荷转移等部位。锂离子电池内，锂离子可嵌入碳纳米管管壁，并伴有电荷转移，多孔碳材料孔隙结构丰富，电荷转移路径较为复杂。多孔碳材料内电荷转移不只存在于孔隙表面上，也可能参与离子向孔隙内扩散迁移。如在某些分级孔隙结构多孔碳材料中，大孔可充当离子迅速运输的渠道，微孔为离子吸附及电荷转移提供巨大比表面积。

2.3 电荷转移和储能性能之间的关系

电荷转移对碳材料电化学储能性能具有重要影响，关系到储能容量、充放电速率和循环稳定性等性能指标，电荷转移是否高效直接关系到储能容量的大小。高效电荷转移可以让更多离子参与电极反应，以提高储能容量。以锂离子电池为例，若碳负极材料能迅速实现锂离子嵌入与脱出，且这一过程电荷转移平稳，则电池可以储存较多电量，充放电速率还和电荷转移有密切的关系，电荷转移速度快，可使电池在短期内完成充电和放电。超级电容器中，碳材料比表面积大、电荷转移性能好等特点，使离子可以迅速吸附、脱附到电极表面，达到快速充放电的目的。反之，若电荷转移速率变慢，则电池充放电过程受限，充放电时间增加，循环稳定性也取决于电荷转移是否稳定，当充放电循环次数较多时，若电荷转移过程失稳，则可能造成电极材料结构破坏和离子不可逆损失，使电池循环寿命缩短。以某些碳材料电极为例，电荷转移不均会造成局部应力集中，从而使电极材料产生裂纹、粉化等缺陷，影响电池循环稳定性。因此，优化碳材料电荷转移机制对改善电化学储能性能至关重要。

3 碳材料对储能离子的吸附行为研究

3.1 吸附能计算方法

在碳材料吸附储能离子行为的研究中，吸附能的精确计算是一个关键环节，吸附能较好地体现离子对碳材料的作用强度，对了解吸附机制、评价储能性能等方面

都有重要的意义。当前吸附能计算方法很多，以第一性原理为基础的计算方法就是其中一种普遍采用的方法。在众多方法中，密度泛函理论（DFT）被广泛认为是最常用的技术。计算 DFT 时，首先要构造含有碳材料及吸附离子体系模型。对该系统进行几何结构优化，发现该系统基态构型。然后分别对孤立碳材料，孤立离子和吸附体系进行总能量计算。吸附能可以通过公式 $E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - E_{\text{carbon}} - E_{\text{ion}}$ 计算得出，其中 E_{total} 是吸附体系的总能量， E_{carbon} 是碳材料的能量， E_{ion} 是离子的能量。该方法能准确地在原子、电子等水平上描述离子-碳材料间的作用，但是计算量大、计算资源需求多，还可以利用分子动力学模拟来计算吸附能，本方法模拟了离子动态吸附碳材料的过程，并对离子-碳材料相互作用能进行统计。进行分子动力学模拟时，需选取适当力场以表征离子和碳材料原子间的作用。经过长期模拟，可获得离子对不同部位吸附概率及平均吸附能。该方法可以综合考虑体系动态变化及温度的作用，但是模拟结果精度取决于力场选取及模拟参数设定，实验方法还可实现吸附能的间接测定。如采用量热法测得吸附过程的热效应，并按热力学原理算出其吸附能。但是实验方法通常受实验条件、测量精度等因素制约，而且很难分辨出不同种类相互作用对于吸附能贡献大小。

3.2 不同离子在碳材料表面的吸附位点与吸附能

不同储能离子对碳材料表面吸附位点及吸附能存在差异，这种差异与离子性质及碳材料结构有密切关系，对锂离子而言，在碳材料表面上，其趋向于吸附到碳材料边缘、缺陷和孔隙处。就石墨烯而言，锂离子可吸附于石墨烯片层边缘碳原子周围，由于边缘碳原子活性强，可与锂离子产生强烈相互作用。同时，石墨烯内部存在的空位和拓扑缺陷也会给锂离子增加吸附位点。锂离子对碳材料的吸附能一般都处于一定的范围，吸附量受离子浓度和温度影响较大。通常吸附能中等，利于锂离子可逆嵌入与脱出，以达到高效储能目的，钠离子吸附行为不同于锂离子。由于钠离子半径大于锂离子半径，其吸附于碳材料表面上的位点可能会集中于较大孔隙及缺陷。某些多孔碳材料的钠离子可进入孔隙内吸附。钠离子在碳材料上的吸附能可能比锂离子更低，使钠离子向碳材料上扩散吸附的过程变得更加容易，但是也会造

成储能容量降低，此外，对于其他的储能离子，例如钾离子和镁离子，在碳材料表面上的吸附位置和吸附能力都有其独特之处。钾离子半径较大，吸附行为对碳材料大孔结构依赖性较强。镁离子因其电荷密度较高，在碳材料中的作用也比较复杂，其中可能包含化学键形成及电子转移过程。研究碳材料上不同离子的吸附位点和吸附能对优化储能材料的性能具有重要意义。通过对这些区别的深入理解，科研人员可以有目的地进行碳材料的设计与制备。比如，如果需要改善锂离子电池的性能，可以通过制备富含边缘及缺陷的碳材料来增加对锂离子的吸附位点，并在此基础上调整结构使得吸附能在适当的范围内，从而确保锂离子的高效嵌入及脱出。对钠离子电池可以研制出大孔隙结构碳材料有利于钠离子的吸附，今后的研究可以进一步探究多种离子对碳材料的协同吸附作用，从而发展新型混合离子电池。也可以结合先进表征技术对离子吸附位点及吸附能进行更加准确的测定，从而为储能材料微观结构设计提供了理论支撑，促进了储能技术的持续发展并满足了人们对能源存储越来越高的要求。

4 结束语

综上所述，本文采用第一性原理计算方法，系统地研究了碳材料电化学储能特性。通过对碳材料结构、电子特性、电荷转移机制和离子吸附行为的深入剖析，揭示其电化学储能的微观机理。研究结果表明：第一性原理计算可为碳材料电化学储能性能的认识与优化提供强有力的理论支撑。今后，可以通过实验研究与第一性原理计算结果进一步验证与改进，研制性能更加优异的碳基电化学储能材料，来满足人们对能源存储需求的不断增长，促进电化学储能技术在能源领域中得到广泛应用。

参考文献

- [1] 武海煜, 安立宝, 张志明. 煤基碳材料的制备及其在金属离子电池/电容器中的应用进展 [J]. 现代化工, 2025, 45(05): 42-48.
- [2] 张厉云, 周卫海等. 松塔基多孔碳的制备及其染料吸附性能和电化学储能性能研究 [J]. 曲阜师范大学学报(自然科学版), 2025, 51(02): 87-92.
- [3] 关银燕, 郝小蕊等. 锌-碘电池正极用碳材料 [J]. 化学进展, 2025, 37(05): 775-787.