

阳离子交换树脂基介孔石墨化碳合成与储钠性能

王舒英, 左涛, 石志伟, 范小明, 张卫新
(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 利用价格低廉的阳离子交换树脂作为碳源, 基于离子交换策略引入铁离子, 调控阳离子交换树脂热解过程的石墨化碳结构, 并进一步酸刻蚀热解产物中的单质铁和碳化铁, 制备了一种介孔石墨化碳, 用于钠离子电池负极材料。阳离子交换树脂基介孔石墨化碳相比直接热解所得的树脂基硬碳具有更大的层间距、更少的缺陷结构以及由薄层石墨化碳构成的介孔孔道, 可以显著提高碳负极材料在高倍率下的比容量及循环稳定性。将该材料应用于钠离子电池负极材料展示出优异的倍率性能和高倍率下的循环稳定性, 在 $30\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下该材料的比容量可达 $100\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 1000 圈后比容量可保持在 $192\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: 纳米结构; 热解; 电化学; 钠离子电池; 石墨化碳

中图分类号: O 646.21

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2024) 09-3338-10

Synthesis and sodium ion storage properties of cation exchange resin based mesoporous graphitic carbon

WANG Shuying, ZUO Tao, SHI Zhiwei, FAN Xiaoming, ZHANG Weixin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China)

Abstract: Using cheap cation exchange resin as the carbon source, iron ions are introduced based on the ion exchange strategy to regulate the graphitized carbon structure during the pyrolysis process of the cation exchange resin. And further acid etched the elemental iron and iron carbide in the pyrolysis product to prepare a mesoporous graphitized carbon for use as anode material for sodium-ion batteries. The cation exchange resin based graphitic carbon shows larger intergraphene spacing, lower defects and mesoporous tunnels constructed by few graphite layers compared with the hard carbon by direct pyrolysis of resin, which could significantly improve the capacity and cycling stability and carbon anode material at high rates. When applied to anode material in sodium ion battery, this material exhibits excellent rate performance and cycling stability at high rates, showing a specific capacity of $100\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at a high current density of $30\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, and a specific capacity of $192\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ after 1000 cycles.

Key words: nanostructure; pyrolysis; electrochemistry; sodium ion battery; graphitic carbon

收稿日期: 2024-03-07 修回日期: 2024-05-08

通信作者: 范小明(1986—), 男, 博士, 副教授, xmfan@hfut.edu.cn; 张卫新(1969—), 女, 博士, 教授, wxzhang@hfut.edu.cn

第一作者: 王舒英(1999—), 女, 硕士研究生, 2573533828@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(21808046, 22278107)

引用本文: 王舒英, 左涛, 石志伟, 范小明, 张卫新. 阳离子交换树脂基介孔石墨化碳合成与储钠性能[J]. 化工学报, 2024, 75(9): 3338–3347

Citation: WANG Shuying, ZUO Tao, SHI Zhiwei, FAN Xiaoming, ZHANG Weixin. Synthesis and sodium ion storage properties of cation exchange resin based mesoporous graphitic carbon[J]. CIESC Journal, 2024, 75(9): 3338–3347

引言

二次电池由于其高能量密度等优势是目前最有前景的储能手段之一^[1-3]。目前来看,锂离子电池在市场中占据了主导地位,但锂离子电池在未来大规模储能发展与应用中会受到锂资源短缺和成本升高等因素的制约^[4-6]。与锂资源相比,钠资源具有分布广泛、储量高且成本低廉等优势,研发钠离子电池应用于大规模储能前景广阔^[7-8]。然而,受限于钠离子较大的半径,锂离子电池中广泛使用的石墨负极材料储钠能力有限,开发新型碳基钠离子电池负极材料是钠离子电池发展的关键技术之一。

碳材料具有价格低廉、可逆容量较高以及工作电位低等优点,是最具应用前景的钠离子电池负极材料之一^[9-11]。大量的研究工作表明,碳材料的钠储存能力与其微观结构息息相关,制备具有多孔结构的碳负极材料是提高钠离子电池的倍率和循环性能的有效策略^[12-14]。开孔结构中的微孔、介孔等孔隙使碳材料具有大的比表面积,而且使活性材料与电解质充分接触,可为钠离子的储存提供丰富的活性位点。但是这很容易产生大量的缺陷,导致电极材料存在倍率性能低、长循环稳定性差等问题^[15-16]。通过提升碳层的石墨化程度减少石墨化碳层上形成的边缘和平面内缺陷的数量,降低不可逆的储钠位点,可以提升其上述电化学性能^[17-19]。

阳离子交换树脂广泛应用于水处理,如水软化等^[20-21]。在处理过程中,原水中会有一定铁离子的存在,其被阳离子交换树脂吸附后会形成高价铁化合物,沉积在树脂的表面和内部,堵塞树脂的微孔,从而影响孔道中离子的扩散,并且再生时高价铁化合物难以被氢离子交换出来。另外在水的预处理中有时会使用铁盐作为混凝剂,在这些过程中都会造成铁污染,污染严重的树脂最终会被废弃^[22-24]。经数据统计,2022年水处理领域离子交换树脂需求量达16.44万吨,占离子交换树脂使用总量的63.21%^[25],这些树脂最终都将被废弃,研究如何对这些废弃的离子交换树脂进行再利用具有重要的意义。

本研究利用价格低廉的阳离子交换树脂作为碳源,阳离子交换树脂吸附铁离子后模拟废弃的含铁树脂,耦合热解与酸刻蚀过程,制备出介孔石墨化碳,用于高倍率长循环稳定的钠离子电池负极材料。铁离子的引入可调控阳离子交换树脂热解过程中的石墨化碳结构,同时酸刻蚀热解产物中的含

铁物质还可以引入丰富的介孔孔道。此外,酸刻蚀后溶出的铁离子可以持续利用。该过程实现了废弃树脂中碳源和铁源的再利用,为废弃离子交换树脂的高效回收利用提供了可能的途径。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

D113弱酸型阳离子交换树脂(廊坊森纳特化工),无水氯化铁($\geq 97.0\%$,沪试),盐酸($36\% \sim 38\%$,沪试)。实验原料试剂均为分析纯。

1.2 材料制备

阳离子交换树脂预处理:此过程是为了去除树脂中含有的一些杂质。第一步,配制适量的饱和氯化钠溶液,取约2倍于被处理树脂体积的溶液,将树脂置于其中浸泡18 h,然后用清水漂洗至澄清;第二步,配制适量4% NaOH溶液,取约2倍于被处理树脂体积的溶液,将树脂置于其中浸泡4 h,然后用清水漂洗至中性;最后,配制5%盐酸,再取约2倍于被处理树脂体积的溶液,将树脂浸泡6 h,然后用清水漂洗至中性,即得到预处理后的树脂(R)。

配制30 mL、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液,将4 g经过预处理的树脂(R)放入溶液中6 h,然后滤出树脂,用去离子水洗涤干净,烘干后得到前体(RF),即步骤①(图1)。将前体送入管式炉中,在氩氢气(5%氢气)氛围下以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 700°C ,热处理2 h,待其自然降温后取出,球磨30 min,得到HCF-700,即步骤②。用稀盐酸刻蚀HCF-700材料12 h,然后洗涤,干燥,得到最终产物HCH-700,即步骤③。

将预处理后的树脂直接送入管式炉中,同样在氩氢气氛围下以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 700°C ,热处理2 h,待其自然降温后取出,球磨30 min,得到对比样品HC-700。

1.3 材料表征

使用SU8020冷场扫描电子显微镜(cold-field emission scanning electron microscope, FESEM)和JEM-1400flash透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)检测材料的微观形貌,使用ESCALAB 250Xi X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、PANalytical X-Pert PRO MPD X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)、LabRAM HR Evolution显微共焦激光拉曼光谱仪(Raman spectrometer)对样品的化学组成及物相结构

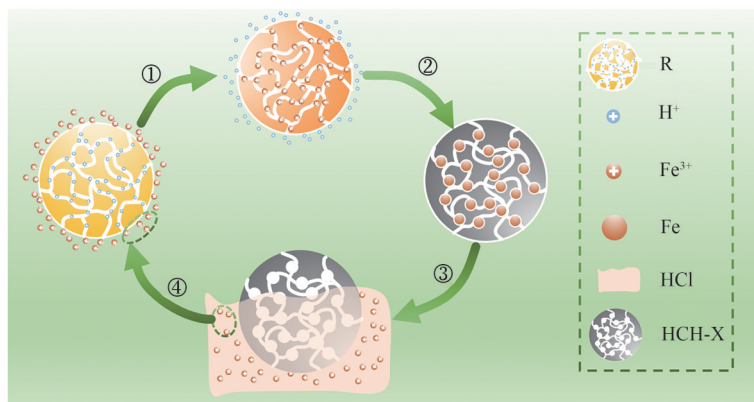


图1 介孔石墨化碳制备示意图

Fig.1 Schematic illustration of preparation of mesoporous graphitic carbon

进行分析,采用W-BK100C氮气吸脱附仪分析比表面积、孔径等,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测试样品的元素含量。

1.4 半电池组装与电化学性能测试

将聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)、乙炔黑、样品按6:2:2的质量比混合均匀后,在其中加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮(*N*-methylpyrrolidone, NMP)混合成浆料。将浆料均匀地涂覆在涂炭铝箔上,在80℃下干燥6 h后,裁剪成直径12 mm的电极片。以直径16 mm的金属钠片作为对电极,玻璃纤维膜(Whatman, GF/F)作为隔膜,1 mol·L⁻¹乙二醇二甲醚(DME)溶解于NaPF₆为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成半电池。电池静置12 h后进行测试。

电池在新威充放电仪上进行恒电流电化学性能测试,其中电压窗口为0.01~3 V。在CHI760E电化学工作站测试电化学阻抗(EIS)和循环伏安曲线(cyclic voltammetry, CV)。测试EIS的电压为开路电压,频率范围为10 mHz~10 kHz;测试CV的电压窗口为0.01~3.0 V,扫描速度为0.1~1.0 mV·s⁻¹。

2 实验结果与讨论

2.1 样品结构表征

将商业购买的阳离子交换树脂经预处理后吸附铁离子模拟废弃的阳离子交换树脂,利用均匀引入的铁离子在树脂热解过程中的催化石墨化作用,调控其最终热解产物的石墨化碳结构。首先,通过SEM照片[图2(a)]可以看到,预处理后的阳离子交换树脂R具有由微小树脂颗粒组成的孔道结构,经过铁离子交换后的阳离子交换树脂RF形貌未发生明显变化[图2(b)]。EDS面扫描的结果[图2(c)、

(d)]表明,仅经过预处理的树脂R中不含铁元素,而经过离子交换后的树脂RF中则存在一定量分布均匀的铁元素,表明铁离子成功地通过离子交换进入树脂。为了确定铁离子的交换量,通过ICP测试了离子交换前后FeCl₃溶液的浓度[图2(e)],计算可得树脂RF中引入的Fe³⁺含量为0.87 mmol·g⁻¹。此外,采用ICP检测用于刻蚀HCF-700的溶液中的Fe³⁺浓度,可计算得到HCF-700中刻蚀出的Fe³⁺为0.6 mmol·g⁻¹,表明阳离子交换树脂中引入的铁离子大部分可经过热处理和酸刻蚀后回收到溶液中,可以实现废弃树脂中铁源的回收。将所得的树脂RF进行热处理得到HCF-700样品,XRD结果表明经过热处理后铁离子在HCF-700中转变为单质铁和碳化铁[图2(f)],这是由于树脂热解生成的碳将铁离子碳热还原成单质铁,部分铁元素还转化为碳化铁。

为了考察铁离子的引入对阳离子交换树脂基碳材料形貌结构等的影响,首先采用扫描电子显微镜对比了铁离子的引入对热解产物形貌的影响[图3(a)~(c)]。从SEM照片中可以看到,树脂直接热解产物HC-700为表面较为光滑的块状颗粒,区别于热解前的形貌,未观察到明显的孔隙结构。引入铁离子后阳离子交换树脂的碳化产物HCF-700的形貌发生了明显的变化,可以维持树脂前体的小颗粒堆积结构,小颗粒之间形成孔道,表明铁离子的引入在阳离子交换树脂的热解过程中会对其微观形貌产生显著的影响。在HCF-700经过酸刻蚀后所得样品HCH-700上同样可以观察到类似的颗粒堆积孔道结构,这些孔道的保留有利于电解液进入颗粒内部,使电解液可以更快地到达碳颗粒的表面,缩短离子传输的路径,从而可以获得更好的离子传输性能^[26-27]。

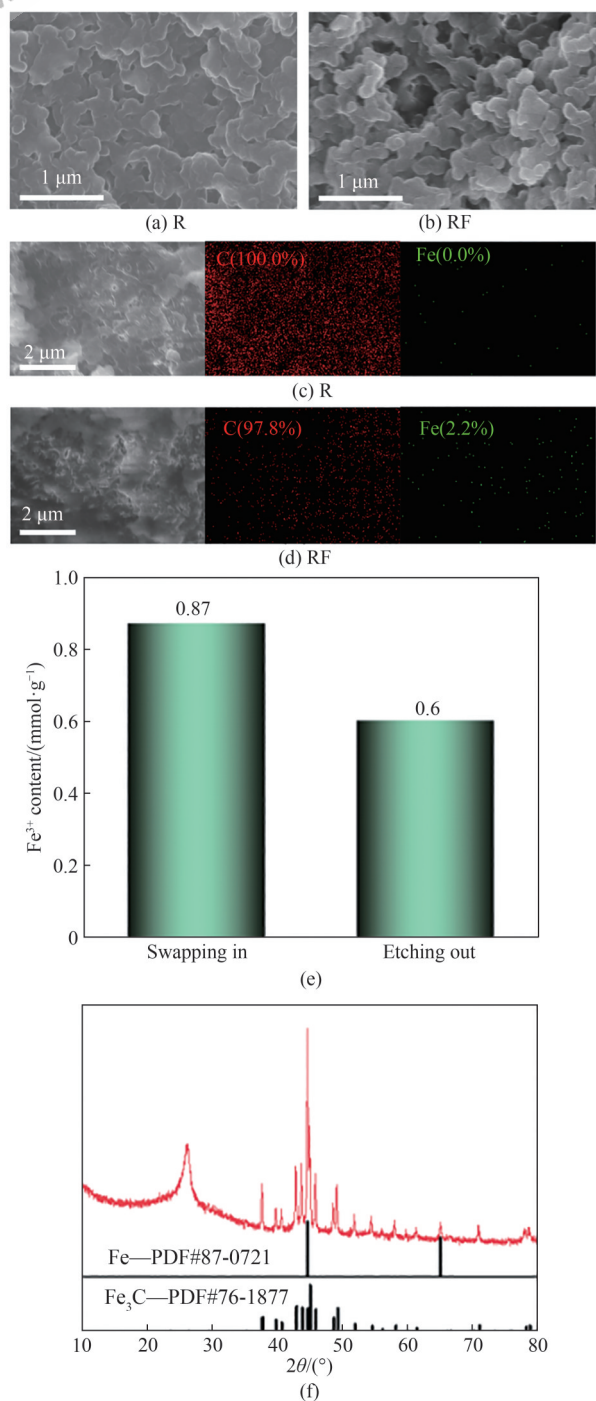


图2 不同样品的SEM照片[(a)、(b)];不同样品的EDS mapping图[(c)、(d)];树脂在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中交换进入及刻蚀出的Fe含量柱状图(e);样品HCF-700的XRD谱图(f)
 Fig.2 SEM images of different samples [(a), (b)]; EDS mapping results of different samples [(c), (d)]; histogram of Fe content in ion-exchanged resin and acid-etched resin by thermal treatment (e); XRD patterns of the sample HCF-700 (f)

从TEM照片[图3(d)、(e)]可以发现,HC-700为典型的无序碳结构,碳层间距为 0.348 nm 。HCH-700中有明显的短程有序类石墨化碳层,碳层间距为

0.373 nm 。相比树脂的直接热解产物HC-700, HCH-700的碳层间距有了明显的增大,更有利于钠离子在其中进行嵌入和脱出,对于提高碳材料的钠离子储存能力有重要作用。同时,少层石墨化碳因其包围的含铁颗粒被刻蚀,形成了介孔孔道。这种具有小颗粒堆积孔道结构的介孔石墨化碳可形成从颗粒外部到内部的连续离子传输通道,有利于加快钠离子储存过程中的动力学,从而表现出良好的倍率特性^[27]。HCH-700的TEM照片中仍然可以观察到碳化铁颗粒[晶面间距 0.198 nm ,对应碳化铁的(211)衍射峰]的存在[图3(f)],这是因为少量的碳化铁颗粒被碳层完好包覆,在酸刻蚀过程中难以被完全去除。EDS面扫描的结果同样证实了酸处理前后热解产物中铁含量的变化[图3(g)、(h)]。经过酸刻蚀后铁元素的含量由 2.68% 降低到 0.06% ,即大部分铁可以被刻蚀掉,HCH-700中仍会存在少量的铁元素。

为了进一步表征样品的物相结构,对比了HC-700与HCH-700的X射线衍射花样[图4(a)]。HC-700为典型的无定形碳的衍射花样,而在离子交换树脂中引入铁离子后其热解刻蚀产物HCH-700在 26° 左右出现明显尖锐的衍射峰,对应石墨的(002)晶面,这表明铁的引入可以有效地提高树脂基碳材料的石墨化程度。同时HCH-700的XRD谱图中也能观察到主要对应碳化铁的衍射峰,单质铁的衍射峰很弱,这与TEM和EDS的结果一致。对比酸刻蚀前后样品的XPS谱图[图4(b)]可以发现,HCF-700在 $700 \sim 730 \text{ eV}$ 间存在两个小尖峰,对应于Fe 2p峰,而HCH-700则未观察到明显的Fe 2p峰,进一步证实经酸刻蚀后HCH-700中的铁含量很低。

为了进一步定量分析对比HCH-700与HC-700,对样品的拉曼光谱进行收集并拟合计算 $I_{\text{D1}}/I_{\text{G}}$,这一数值可以定量反映材料的石墨化程度和缺陷情况[图4(c)]。经拟合计算后得出HCH-700的 $I_{\text{D1}}/I_{\text{G}}=0.932$,明显低于HC-700的 1.227 ,证实了HCH-700具有更高的石墨化程度和更低的缺陷,这有利于减少碳材料储钠过程中不可逆位点的数量,提高碳材料在充放电过程中的长循环稳定性^[17,28]。进一步采用XPS佐证了HCH-700相比HC-700中 sp^2/sp^3 碳的变化[图4(d)],对两个样品的C 1s峰进行分峰处理,可归属出对应于 sp^2 碳(284.3 eV)、 sp^3 碳(284.8 eV)、C—O键(286.2 eV)和C=O键(290.2 eV)的4个特征峰。经计算可得出HCH-700的 sp^2/sp^3 值为 4.46 ,明显高于HC-700的 0.84 ,再一次印证了阳

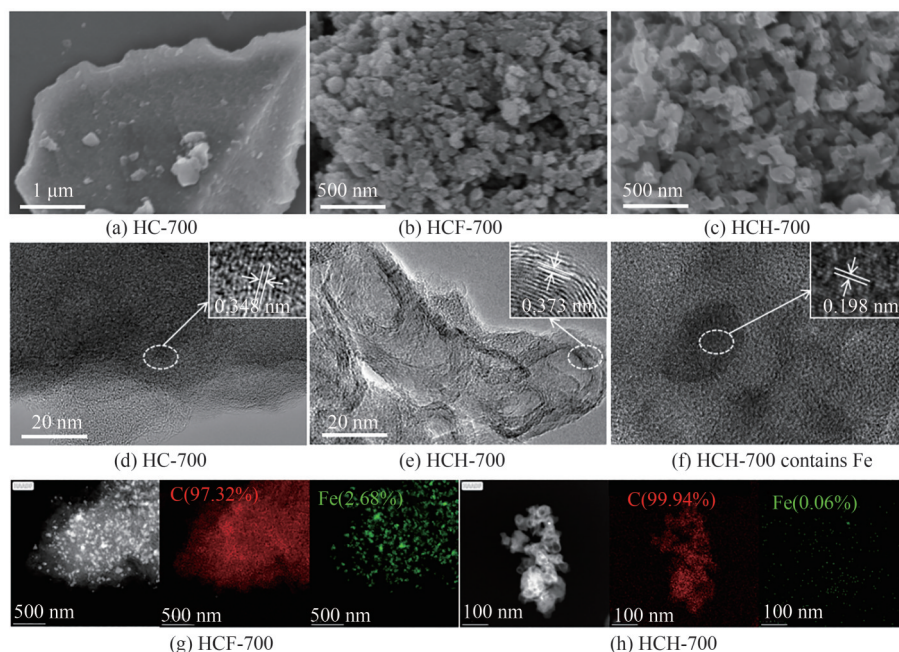


图3 不同样品的SEM照片[(a)~(c)]、TEM照片[(d)~(f)]和EDS mapping图[(g)、(h)]

Fig.3 SEM images [(a)~(c)], TEM images [(d)~(f)] and EDS mapping [(g), (h)] of different samples

离子交换树脂中引入铁离子后可以调控热解产物HCH-700中石墨碳的量。

图4(e)、(f)的物理吸附曲线和孔分布曲线表明,在阳离子交换树脂中引入铁离子后的热解刻蚀产物中出现大量的介孔。HCH-700的物理吸附曲线能观察到明显的滞后环,表现出明显的介孔特征,经计算比表面积可达 $136 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;对比HC-700发现,HC-700的气体吸附量很小,对应的比表面积也仅为 $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。两个样品的孔分布曲线也证实HCH-700的孔容有了显著的增加,而且集中分布为介孔。这些介孔可归因于酸刻蚀HCF-700中的单质铁和碳化铁被刻蚀后保留的孔道,与TEM的结果相吻合。这些由少层石墨化碳层构成的介孔孔道为钠离子的快速传输动力学提供了保障。本研究利用阳离子交换树脂的特性,在树脂中引入分布均匀的铁离子,通过热解过程中铁的催化石墨化作用调控树脂热解碳的缺陷和石墨化程度。同时,通过酸刻蚀手段去除含铁物质后可以得到少层石墨化碳层构筑的介孔通道。基于该拓扑结构的介孔石墨化碳层也具有更大的碳层间距,可以为钠离子的快速传输和储存提供有利条件。

2.2 电化学性能

将所得介孔石墨化碳用于钠离子电池负极材料,并进行了相关的电化学性能测试。

首先,在半电池的循环伏安(CV)测试中[图5(a)、

(b)],设置扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,测试电压窗口为 $0.01 \sim 3.0 \text{ V}$ (vs Na/Na^+)。从图中观察到,在首次循环中,HCH-700和HC-700的CV曲线分别在 0.26 V 和 0.40 V 左右出现还原峰,对应固体电解质界面(SEI)膜的生成,与电解液的不可逆分解有关。该峰在随后的循环中消失,表明形成了稳定的SEI膜^[29]。并且HC-700和HCH-700二者的CV曲线均在 0.1 V 左右有强还原氧化峰,这归因于充电和放电过程中 Na^+ 的嵌入和脱出过程。首次循环后CV曲线可高度重合,表明二者在第一次循环后均具有较为良好的电化学可逆性。

倍率性能是评价电极材料电化学性能的重要指标,如图5(c)所示,可以看到HCH-700在较大电流密度下的比容量明显高于HC-700,在 $1, 5, 10, 20, 30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下HCH-700的放电比容量分别为 $167, 140, 125, 111, 100 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,明显高于HC-700在相同电流密度下的比容量($163, 103, 61, 33, 25 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)。此外,当电流密度恢复到 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,HCH-700的可逆容量几乎可以恢复到初始容量(活化后第1圈)的100%,而HC-700仅恢复到之前的97%,这表明HCH-700在钠离子的嵌入/脱出反应过程中具有良好的稳定性和可逆性。

同时对比了不同材料的长循环稳定性[图5(d)]。可以看到,这些缺陷提供了一定数量的储钠位点,使得HC-700在前50圈容量具有明显优势。然而,

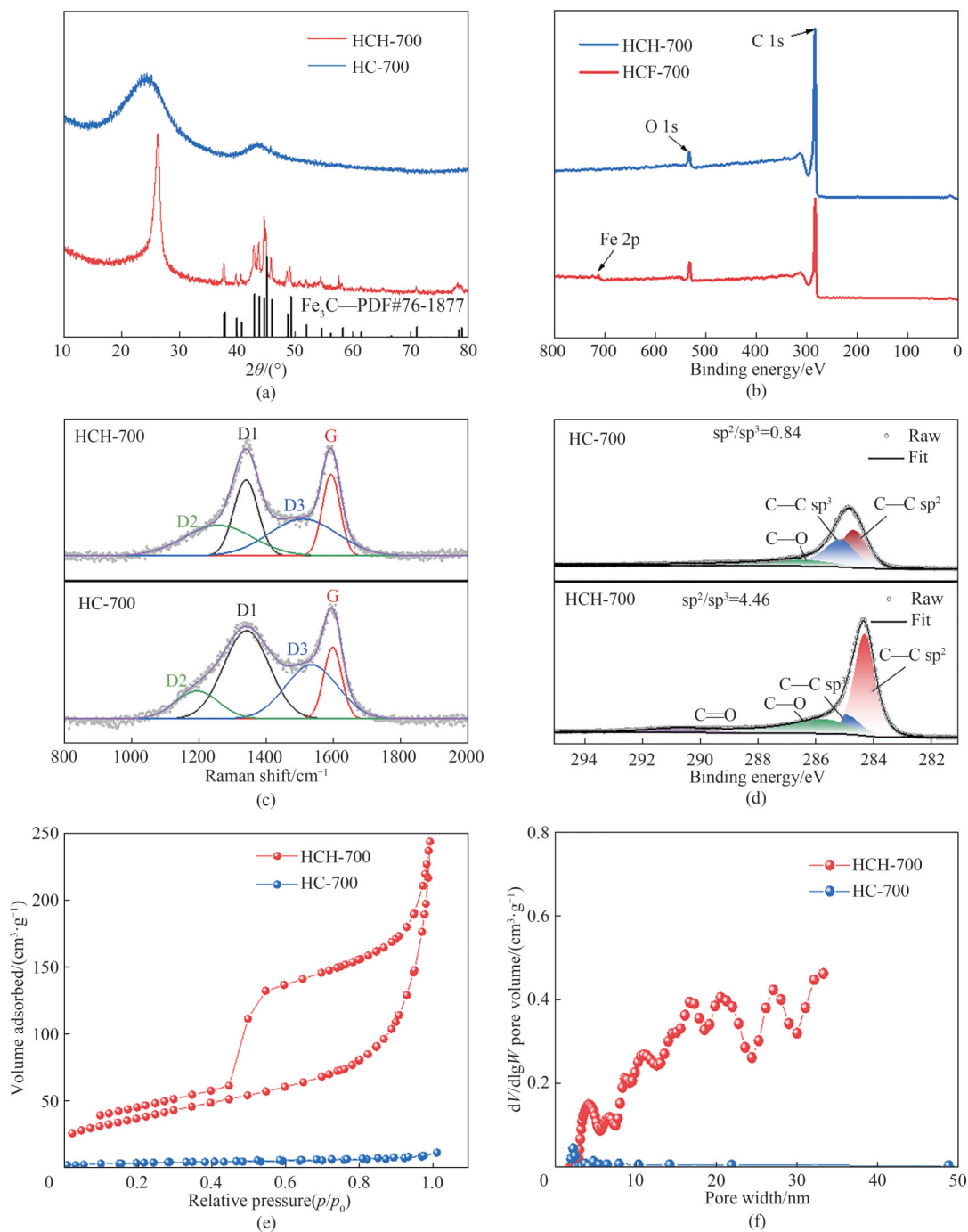


图4 不同样品的XRD谱图(a)、XPS全谱图(b)、拉曼光谱图(c)、C 1s XPS光谱图(d)、氮气吸脱附曲线(e)及孔径分布(f)
Fig.4 XRD patterns (a), XPS survey spectra (b), Raman spectra (c), C 1s XPS spectra (d), N_2 adsorption/desorption isotherms (e) and pore size distribution (f) of different samples

HC-700 较高的缺陷会导致其不可逆储钠位点较多且结构不稳定,因此HC-700的容量在前期具有明显优势但衰减速度更快,长循环稳定性更差。在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,未经过刻蚀的样品 HCF-700 在循环 890 圈后其比容量仅为 $90 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,而经过刻蚀后的样品 HCH-700 经过 1000 圈循环后比容量仍保持在 $192 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,循环保持率高达

127%,表明少量碳化铁的存在对容量贡献较小。作为对比,HC-700 的比容量仅为 $119 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,循环保持率仅为 70%。HCH-700 在循环过程中容量不断上升的现象可能与电解质的分解以及电极表面的赝电容行为有关^[30]。此外,在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电流密度下,HCH-700 在经过 1100 圈充放电后比容量仍能保持在 $125 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ($10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持

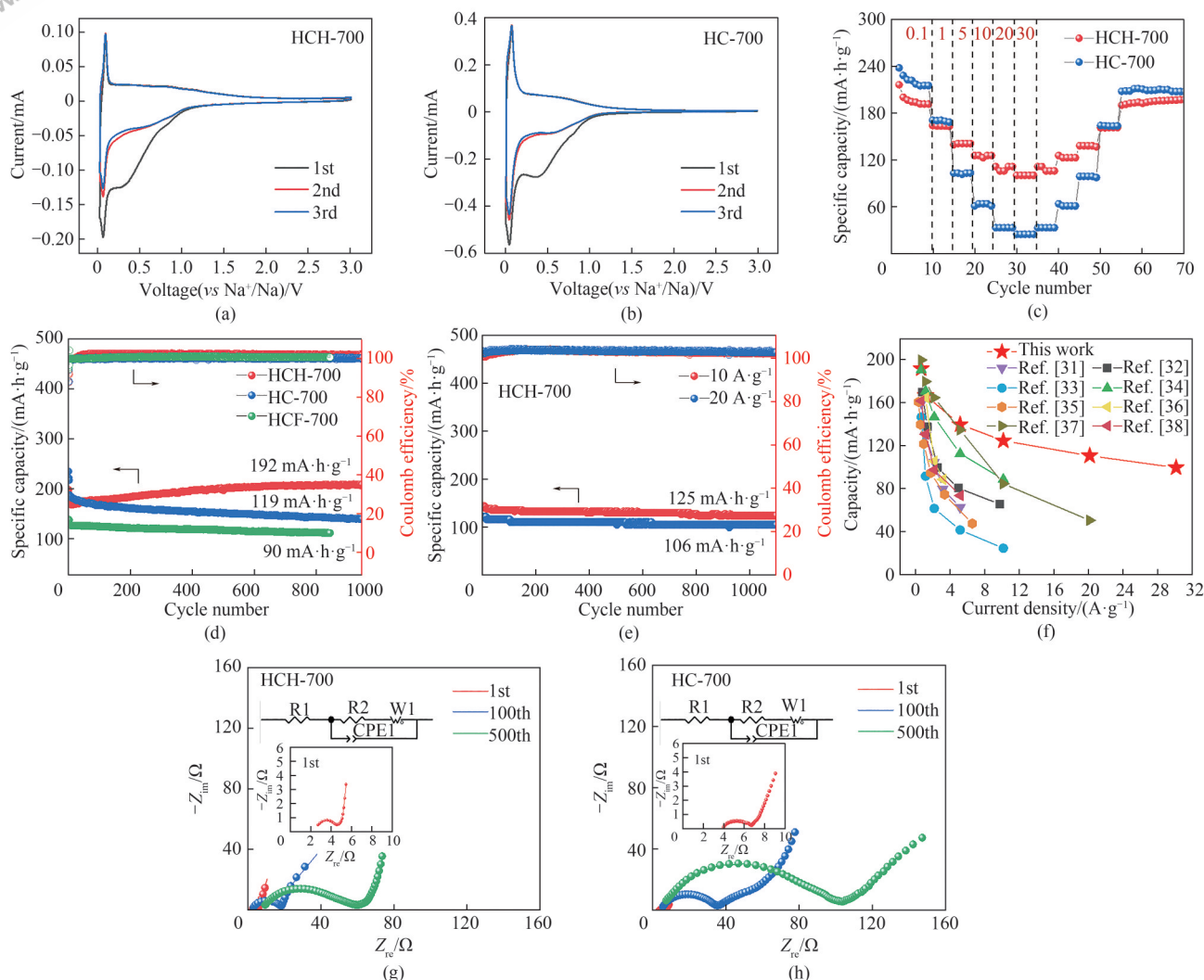


图5 HCH-700 (a) 和 HC-700 (b) 前3圈的CV曲线;不同样品在电流密度为0.1~30 A·g⁻¹下的倍率性能图 (c);不同样品在0.5 A·g⁻¹下的长循环图 (d);HCH-700在10、20 A·g⁻¹下的长循环图 (e);HCH-700与不同文献中的材料倍率性能对比图 (f);不同循环圈数下HCH-700 (g) 和 HC-700 (h) 的EIS图

Fig.5 CV curves for the first 3 cycles of HCH-700 (a) and HC-700 (b); rate performance of different samples at current densities of 0.1—30 A·g⁻¹ (c); long-term stability test of different samples at 0.5 A·g⁻¹ (d); long-term stability test of HCH-700 at 10 and 20 A·g⁻¹ (e); comparison of rate performance of HCH-700 with materials in different references (f); EIS spectra of HCH-700 (g) and HC-700 (h) under different cycle numbers

率为86.5%)和106 mA·h·g⁻¹(20 A·g⁻¹),容量保持率为86.3%)[图5(e)],在高倍率下仍能保持良好的循环稳定性。对比部分文献^[31-38]中报道的材料,可以发现HCH-700在倍率性能上具有一定优势[图5(f)]。

进一步对比HCH-700与HC-700在不同充放电次数后的电化学阻抗谱[图5(g)、(h)],两种样品的谱图均由高/中频段半弧形曲线和与实轴(Z_{re})呈一定角度的低频斜线组成,其中高/中频段的弧形曲线与SEI膜阻抗(R_f)及电荷转移电阻(R_{ct})相关,低频段的斜线则主要体现钠离子的扩散阻抗(W)。利用等效电路图对曲线进行拟合可以发现,二者首次循环的 R_{ct}

接近,随着循环次数的增多二者阻抗均逐渐增大。循环100圈后,HC-700的高/中频段的 R_{ct} 为34 Ω,而此时HCH-700的 R_{ct} 仅为17 Ω。而经过循环500圈后,HC-700的 R_{ct} 变大至99 Ω,而HCH-700的 R_{ct} 仅为53 Ω。这表明,随着循环的进行,HCH-700的 R_{ct} 增长较HC-700而言较慢,较小的电荷转移电阻表明其具有更快的电荷转移速率,同时HCH-700相比于HC-700在低频区呈现出更大斜率的斜线,表明HCH-700在电极中的扩散阻抗更小。HCH-700具有小颗粒堆积孔道结构的介孔石墨化碳层这一拓扑结构,有利于钠离子从颗粒外部到内部的快速转

移扩散,石墨化碳层同时具有更好的电子传输能力,因而可以有效降低HCH-700电荷转移电阻和扩散阻抗,实现钠离子在电化学反应过程中的快速传输,展示出良好的高倍率性能。

为了进一步分析HCH-700和HC-700在电化学过程中 Na^+ 的“嵌入-脱出”动力学,对比测试了其在

不同扫描速率下的CV曲线,电压区间为0.01~3 V,扫描速率分别为0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,如图6(a)、(b)所示。基于峰值电流与扫描速率之间的幂律关系,可以通过计算 b 值确定钠离子的储存行为[图6(c)、(d)]。通过公式 $i = av^b$ (v 代表扫描速度, i 代表峰值电流)在对数坐标轴中对其进行拟合,计

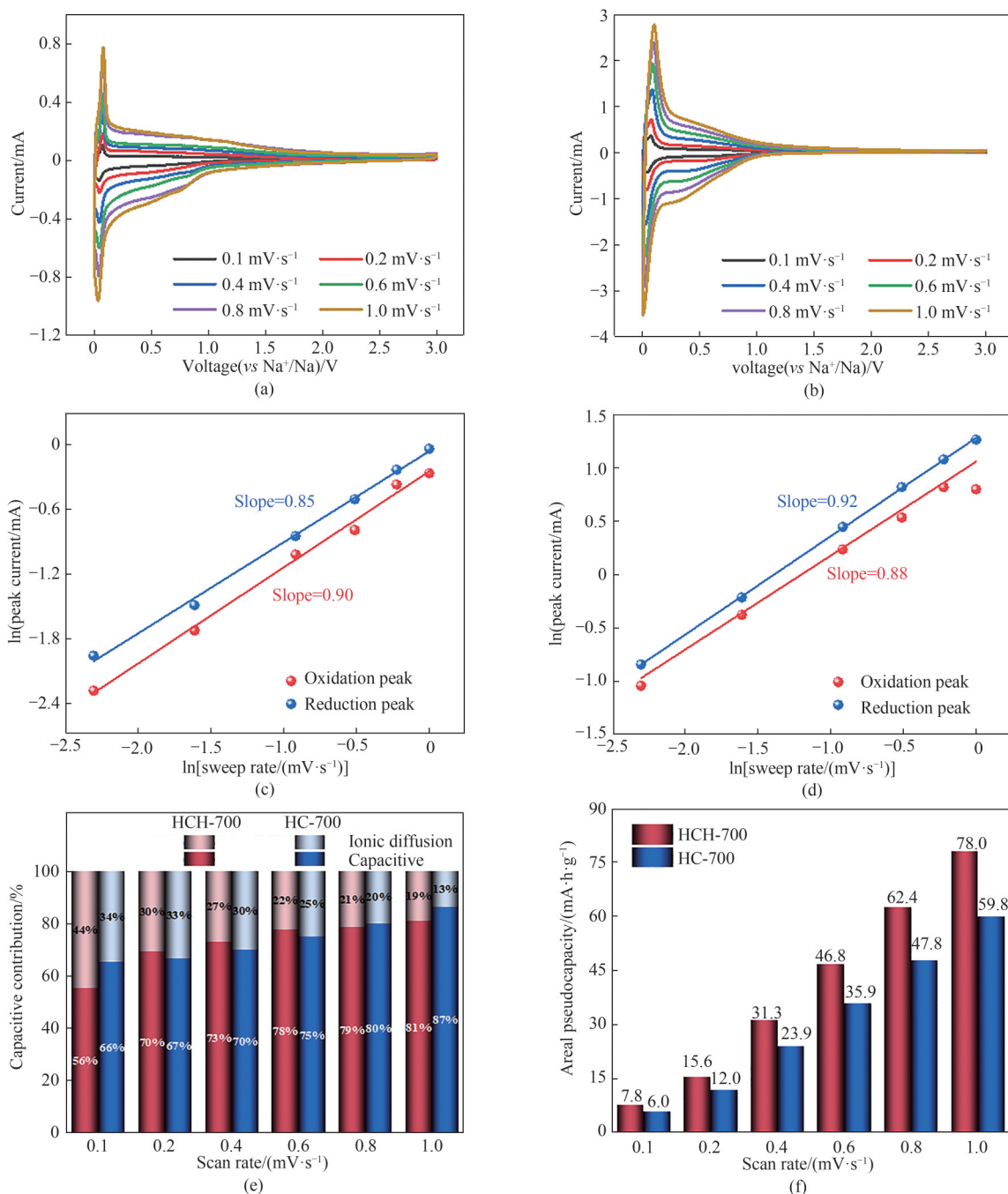


图6 不同扫描速率下HCH-700(a)和HC-700(b)的CV曲线;HCH-700(c)和HC-700(d)的CV峰值电流和扫速之间的线性关系;不同扫描速率下的赝电容占比(e);HCH-700和HC-700在 $30\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的实际赝电容(f)

Fig.6 CV curves of HCH-700 (a) and HC-700 (b) at different scan rates; linear relationship between peak current and scan rate in the CV curve of HCH-700 (c) and HC-700 (d); pseudocapacitance ratio at different scan rates (e); actual pseudocapacity of the HCH-700 and HC-700 under $30\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (f)

算得到 HCH-700 的氧化峰和还原峰拟合的 b 值分别为 0.90 和 0.85, 接近 1, 说明 HCH-700 在储钠过程中赝电容行为占主导地位。同样测试了 HC-700 的 CV 曲线, 拟合 b 值后发现其同样也是赝电容行为占主导[图 6(d)]。在循环伏安测试中, 响应电流(i)与扫描速度(v)之间存在 $i(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2}$ 的关系, 其中 k_1 、 k_2 均为常数, $k_1 v$ 对应赝电容控制过程, $k_2 v^{1/2}$ 对应扩散控制过程。将上述公式左右两端同时除以 $v^{1/2}$, 则得到关系式 $i/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2$, 其中 $i/v^{1/2}$ 与 $v^{1/2}$ 线性相关, 斜率为 k_1 。通过计算不同电压下的 k_1 , 可计算得到不同扫描速率下的赝电容贡献率。由图 6(e) 可以看到, HCH-700 和 HC-700 在不同扫描速率下的赝电容贡献率均达 50% 以上, 表明二者的储钠过程中存在显著的赝电容效应, 与上述 b 值的结果一致。于图 6(e) 中观察可知, 在部分扫描速度下 HC-700 具有更高的赝电容占比, 但是由文中倍率性能图[图 5(c)]可知, HCH-700 在高倍率下的性能明显优于 HC-700, 实际容量相对于 $k_1 v$ 通常不可忽略, 它也可称为实际赝电容 $k_0^{[39]}$, 可通过等式 $k_0 = Q_A k_1 v$ 计算得出, 其中 Q_A 为倍率性能电化学测试得出的实际比容量。因此还计算了 HCH-700 和 HC-700 在 $30 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的实际赝电容 k_0 , 如图 6(f) 所示, 可以看到在不同扫描速度下 HCH-700 的实际赝电容值均高于 HC-700。赝电容效应有利于储钠反应实现快速稳定的动力学, 因而 HCH-700 表现出更为优异的倍率性能。

阳离子交换树脂衍生的介孔石墨化碳具有优异的倍率性能和长循环稳定性, 主要归因于其拓扑结构的优势: ①保留阳离子交换树脂小颗粒堆积孔道结构有利于钠离子在碳颗粒内部和外部的扩散; ②少层石墨化碳层构筑的介孔孔道有利于钠离子快速到达碳层表面实现储钠反应; ③碳层间距的增大更有利于提高钠离子的储存能力; ④更高的石墨化程度和更低的缺陷降低了不可逆储钠位点数量, 有利于提高稳定性。基于上述结构上的优势组合, 介孔石墨化碳 HCH-700 展示出优异的倍率性能和长循环稳定性。

3 结 论

本研究发展了一种基于阳离子交换树脂的离子交换特性, 引入均匀分布的铁离子调控树脂热解碳石墨化碳层结构的策略, 制备出一种树脂基介孔石墨化碳。铁离子的引入可以通过催化石墨化作用

调控树脂基碳材料的碳层间距和缺陷程度, 提升碳材料的储钠能力和长循环稳定性。基于小颗粒堆积孔道和少层石墨化碳层组成介孔通道的拓扑结构有利于离子的快速传输, 提升碳材料的高倍率性能。树脂基介孔石墨化碳在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下经过 1000 圈循环后比容量仍保持在 $192 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 10 、 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下经过 1100 圈循环后比容量分别保持在 125 、 $106 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有优异的倍率性能和长循环稳定性。本研究也为高性能钠离子电池碳负极材料的结构调控和废弃阳离子交换树脂中碳源和铁源的高效化利用提供了新的研究思路。

参考文献

- [1] Li M, Lu J, Chen Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, **30**(33): 1800561.
- [2] Liu C, Wang B W, Xu L Q, et al. Novel nonstoichiometric niobium oxide anode material with rich oxygen vacancies for advanced lithium-ion capacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(4): 5387-5398.
- [3] 王晓波, 赵青山, 程智年, 等. 高性能碳基储能材料的设计、合成与应用[J]. *化工学报*, 2020, **71**(6): 2660-2677.
Wang X B, Zhao Q S, Cheng Z N, et al. Design, synthesis and application of high-performance carbon-based energy storage materials[J]. *CIESC Journal*, 2020, **71**(6): 2660-2677.
- [4] 郭行, 韩纹莉, 董晓玲, 等. 调控炭化过程优化煤基硬炭负极储钠性能[J]. *化工学报*, 2022, **73**(4): 1794-1806.
Guo H, Han W L, Dong X L, et al. Adjusting carbonization process to optimize sodium storage performance of coal-based hard carbon anode[J]. *CIESC Journal*, 2022, **73**(4): 1794-1806.
- [5] Xia S X, Yan Y H, Sun H, et al. Engineering unique vesicle structured tin phosphides@P/N co-doped carbon anode for high-performance sodium/lithium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2022, **41**(5): 1496-1503.
- [6] Fan C L, Zhang R S, Luo X H, et al. Epoxy phenol novolac resin: a novel precursor to construct high performance hard carbon anode toward enhanced sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2023, **205**: 353-364.
- [7] Wang P, Fan L P, Yan L, et al. Low-cost water caltrop shell-derived hard carbons with high initial coulombic efficiency for sodium-ion battery anodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **775**: 1028-1035.
- [8] Li L, Zheng Y, Zhang S L, et al. Recent progress on sodium ion batteries: potential high-performance anodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(9): 2310-2340.
- [9] Han X, Zhou S H, Liu H, et al. Noncrystalline carbon anodes for advanced sodium-ion storage[J]. *Small Methods*, 2023, **7**(3): e2201508.
- [10] Zhu Y Y, Wang Y H, Wang Y T, et al. Research progress on carbon materials as negative electrodes in sodium- and potassium-ion batteries[J]. *Carbon Energy*, 2022, **4**(6): 1182-1213.
- [11] Zhang M H, Li Y, Wu F, et al. Boost sodium-ion batteries to

- commercialization: strategies to enhance initial Coulombic efficiency of hard carbon anode[J]. *Nano Energy*, 2021, **82**: 105738.
- [12] Yu Z L, Xin S, You Y, et al. Ion-catalyzed synthesis of microporous hard carbon embedded with expanded nanographite for enhanced lithium/sodium storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(45): 14915–14922.
- [13] Ganesan V, Lee Y H, Jung H, et al. Porous polyhedral carbon matrix for high-performance Li/Na/K-ion battery anodes[J]. *Carbon Letters*, 2023, **33**(7): 2189–2198.
- [14] Velez V, Ramos-Sánchez G, Lopez B, et al. Synthesis of novel hard mesoporous carbons and their applications as anodes for Li and Na ion batteries[J]. *Carbon*, 2019, **147**: 214–226.
- [15] Xiao L F, Lu H Y, Fang Y J, et al. Low-defect and low-porosity hard carbon with high coulombic efficiency and high capacity for practical sodium ion battery anode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(20): 1703238.
- [16] Cai C C, Chen Y A, Hu P, et al. Regulating the interlayer spacings of hard carbon nanofibers enables enhanced pore filling sodium storage[J]. *Small*, 2022, **18**(6): e2105303.
- [17] Song M H, Song Q, Zhang T, et al. Growing curly graphene layer boosts hard carbon with superior sodium-ion storage[J]. *Nano Research*, 2023, **16**(7): 9299–9309.
- [18] Qi Y R, Lu Y X, Liu L L, et al. Retarding graphitization of soft carbon precursor: from fusion-state to solid-state carbonization [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, **26**: 577–584.
- [19] Matei Ghimbeu C, Górka J, Simone V, et al. Insights on the Na⁺ ion storage mechanism in hard carbon: discrimination between the porosity, surface functional groups and defects[J]. *Nano Energy*, 2018, **44**: 327–335.
- [20] Krivchenkova E A, Panfilova L A, Chernova I A. An analysis of the range and quality of cation-exchange resins available in the Russian market and intended for use in thermal power plant water treatment installations[J]. *Thermal Engineering*, 2021, **68**(10): 785–793.
- [21] Tran L B, Nguyen T T, Padungthorn S, et al. Advanced natural hydrated iron-alum oxides cation exchange resin for simultaneous phosphate and hardness removal[J]. *NPJ Clean Water*, 2022, **5**: 43.
- [22] Víctor-Ortega M D, Ochando-Pulido J M, Martínez-Ferez A. Iron removal and reuse from Fenton-like pretreated olive mill wastewater with novel strong-acid cation exchange resin fixed-bed column[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, **36**: 298–305.
- [23] Riveros P A. The extraction of Fe(III) using cation-exchange carboxylic resins[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, **72**(3/4): 279–290.
- [24] Kajjumba G W, Fischer D, Risso L, et al. Application of cerium and lanthanum coagulants in wastewater treatment—a comparative assessment to magnesium, aluminum, and iron coagulants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **426**: 131268.
- [25] 智研咨询发布:中国离子交换树脂行业市场研究报告(2023版) [EB/OL]. (2023-05-04) [2023-11-15]. <https://www.163.com/dy/article/I3THDRHJ0552YGNW.html>.
- Intelligence research: market research report on China's ion exchange resin industry (2023 edition) [EB/OL]. (2023-05-04) [2023-11-15]. <https://www.163.com/dy/article/I3THDRHJ0552YGNW.html>.
- [26] Shi W P, Zhang Y M, Tian Z Q, et al. Low temperature synthesis of polyhedral hollow porous carbon with high rate capability and long-term cycling stability as Li-ion and Na-ion battery anode material[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, **398**: 149–158.
- [27] Zhou K, Hu M X, He Y B, et al. Transition metal assisted synthesis of tunable pore structure carbon with high performance as sodium/lithium ion battery anode[J]. *Carbon*, 2018, **129**: 667–673.
- [28] Zhao J H, He X X, Lai W H, et al. Catalytic defect-repairing using manganese ions for hard carbon anode with high-capacity and high-initial-coulombic-efficiency in sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(18): 2300444.
- [29] Wang X, Li X, Lu Z, et al. Constructing porous lignin-based carbon nanofiber anodes with flexibility for high-performance lithium/sodium-ion batteries[J]. *Materials Today Sustainability*, 2022, **20**: 100234.
- [30] Niu S S, Wang Z Y, Yu M L, et al. MXene-based electrode with enhanced pseudocapacitance and volumetric capacity for power-type and ultra-long life lithium storage[J]. *ACS Nano*, 2018, **12**(4): 3928–3937.
- [31] Huang S F, Li Z P, Wang B, et al. N-doping and defective nanographitic domain coupled hard carbon nanoshells for high performance lithium/sodium storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(10): 1706294.
- [32] Lu P, Sun Y, Xiang H F, et al. 3D amorphous carbon with controlled porous and disordered structures as a high-rate anode material for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(8): 1702434.
- [33] Zhu Z Y, Liang F, Zhou Z R, et al. Expanded biomass-derived hard carbon with ultra-stable performance in sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(4): 1513–1522.
- [34] Wang X, Zhu F L, Xiao M J, et al. N-doped hollow porous carbon microspheres with highrate performance as anode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, **33**(10): 7913–7922.
- [35] Du L L, Wu W, Luo C, et al. Lignin-derived nitrogen-doped porous carbon as a high-rate anode material for sodium ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, **166**(2): A423–A428.
- [36] Gao Y P, Piao S Y, Jiang C H, et al. Navel orange peel-derived hard carbons as high performance anode materials of Na and Li-ion batteries[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, **129**: 109329.
- [37] Jeon I, Yang D C, Yadav D, et al. Sodium storage behavior and long cycle stability of boron-doped carbon nanofibers for sodium-ion battery anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, **439**: 141730.
- [38] Su L, Kong L N, Hao S G, et al. Honeycomb-like porous carbon with nanographitic domains, supported on graphene layers: applicability for lithium/sodium storage[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(12): 10986–10994.
- [39] Xiong T Z, Gao Y X, Huang P, et al. Actual pseudocapacity for Li ion storage in tunable core-shell electrode architectures[J]. *EcoMat*, 2022, **4**(5): e12217.