

基于 BiCl_3 调控、ZIF-8 转化的分级多孔硬碳结构设计及在钠离子电池中的应用

万 意^{1,2}, 姚鹏飞^{1,2}, 张华民¹, 郑 琼¹, 李先锋¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘 要: 从微观多孔结构设计角度出发, 以 ZIF-8 为碳化前驱体, 采用 BiCl_3 对硬碳微孔、介孔结构进行调控, 实现了分级多孔硬碳结构的可控设计与调控优化, 有效提高了 Na^+ 的扩散能力, 提高了钠离子动力学。结果表明: 该分级多孔碳表现出优异的倍率性能, 在 2 A/g 和 5 A/g 时, 可逆比容量分别为 225 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 177 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。通过分级多孔硬碳微孔和介孔结构对储钠过程影响机制的研究发现, 微孔结构有利于平台区 Na^+ 的扩散; 介孔结构主要通过增大比表面提供更多的缺陷位点, 促进 Na^+ 的吸附, 提升斜线区储钠容量。

关键词: 硬碳; 分级多孔结构; 储钠机制; 钠离子电池

中图分类号: TM53 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0026-11

网络出版时间: 2021-12-23



BiCl_3 -Regulated and ZIF8-Derived Hierarchical Porous Carbon as Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries

WAN Yi^{1,2}, YAO Pengfei^{1,2}, ZHANG Huamin¹, ZHENG Qiong¹, LI Xianfeng¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: To improve the rate capability of hard carbon (HC), the corresponding hierarchical porous morphology was designed and the metal organic framework (ZIF-8) was selected as a precursor, and the hierarchical pore structure was adjusted *via* the addition of BiCl_3 . The results show that the synthesized hierarchical structure of HC electrodes can effectively improve the diffusion of Na ions. The synthesized hierarchical porous hard carbon can achieve a high reversible capacity of 225 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ and 177 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ at different currents of 2 A/g and 5 A/g, respectively, based on the optimized micro- and macro-pores. Furthermore, a relationship between the hierarchical porous structure (with micro- and macro-pores) and the sodium storage process was discussed. It is indicated that the micro-pores prefer to facilitate the sodium-ion diffusion in a plateau region, while the meso-pores prefer to provide more defect sites to enhance the adsorption of sodium ions, consequently improving the sodium storage capacity.

Keywords: hard carbon; hierarchical porous; sodium storage mechanism; sodium ion batteries

近年来, 化石能源的大量开采、使用造成了严重的资源短缺及环境污染问题, 因此, 大力发展可再生能源成为能源发展的新趋势。可再生能源中,

风、光伏发电等, 具有不连续、不稳定的特点, 在大规模并入电网后对电力系统的安全性造成冲击。而储能技术可有效减少弃风、弃光, 实现电力连续稳

收稿日期: 2021-07-29。 修订日期: 2021-08-27。

基金项目: 国家自然科学基金(22078319); 中国科学院战略性先导研究专项(XDA21070500); 中国科学院 DNL 合作基金(dnl2011914)。

第一作者: 万 意(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 郑 琼(1987—), 女, 副研究员, 硕士研究生导师;

李先锋(1979—), 男, 研究员, 博士研究生导师。

Received date: 2021-07-29. Revised date: 2021-08-27.

First author: WAN Yi (1996—), male, Master candidate.

E-mail: wanyi@dicp.ac.cn

Correspondent author: ZHENG Qiong (1987—), female, Associate Professor;

LI Xianfeng (1979—), male, Professor.

E-mail: zhengqiong@dicp.ac.cn (ZHENG Qiong);

lixianfeng@dicp.ac.cn (LI Xianfeng)

定输出^[1-2]。在电化学储能技术中, 钠离子电池由于具有储量丰富、成本低、安全性高等优势, 在中低速电动车、用户侧储能、大规模储能等领域具有广阔的应用前景。

负极材料是决定钠离子电池性能的关键组分之一。目前, 已报道了多种钠离子电池负极材料, 如合金类^[3-4]、金属氧化物^[5-6]、磷化物^[7]、硫化物^[8]、硒化物^[9]和碳质材料^[10-11]等。硬碳具有化学性质稳定、体积膨胀小、导电性高、储钠电势低、价格低、来源广等优势, 极具商业化应用前景。然而, 硬碳存在比容量和倍率性能偏低等问题。在钠离子电池全电池的实际应用中, 正、负极之间基于低电流密度下的容量进行匹配, 硬碳负极较差的倍率性能导致正、负极容量匹配失衡, 引起全电池容量的衰减, 同时增加金属钠析出风险, 降低电池运行可靠性, 限制其实用化^[12]。

多孔碳结构可有效降低 Na^+ 扩散能垒, 缩短碳固相中 Na^+ 扩散迁移路径, 同时增大硬碳的比表面积, 暴露出更多的反应活性位点, 是提高硬碳储钠容量和倍率特性的切实有效途径。近年来, 研究者们通过采用不同的碳化前驱体及多孔结构模板, 如金属盐^[13-14]、金属碱^[15]、金属氧化物^[16-17]、有机聚合物^[18]、MOF^[19-21]材料等, 设计出多种多孔结构, 有效提升了硬碳的储钠容量。金属盐模板可用于构建微孔结构, Wang 等^[22]利用 D-抗坏血酸钠高温分解产生的 Na_2CO_3 为多孔模板制得硬碳材料, 高温下酸根基团分解释放气体分子, 从而形成更多的微孔结构, 暴露出更多的活性位点, 在电流密度为 2 A/g 时, 具有 165 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量。金属碱模板中的 OH^- 具有刻蚀作用, 在构建微孔结构的同时引入了更多的缺陷位点, 可促进离子的吸附过程, He 等^[15]以 KOH 为模板制得的硬碳表现出更大的碳层间距(0.42 nm)以及更多的缺陷位点, 更大的碳层间距及更多的缺陷位点促进了离子的扩散及吸附过程, 在电流密度为 1 A/g 时具有 218.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量。金属氧化物模板具有较大的粒径, 将其作为结构模板可获得介孔结构, 并作为杂原子的储存位点, Wangsoo 等^[23]以二硫代草酰胺为碳源、SBA15 为模板, 经高温碳化、酸刻蚀除去 SBA15 后制得硫掺杂的介孔碳材料, 在电流密度为 0.5 A/g 时可逆容量为 129.9 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。MOF 材料可通过金属配体及有机配体的调节获得周期性的孔结构^[24-25], 可用于制备具有较多微孔的硬碳材料, Wang 等^[26]将碳纳米管包覆在 ZIF-67 上, 经高温碳化后制得多孔碳

(CNT-PC), 该材料兼具多孔碳及碳纳米管的优势, 降低了电荷转移电阻, 在电流密度为 1 A/g 下循环 1 000 次仍保持 141 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量。然而, 直接使用上述方法制得的多孔硬碳, 孔结构形式单一, 缺少孔结构的调节, 性能提升有限。而分级多孔结构具有相互交联的孔道结构, 既可以缩短电荷的转移路径, 又可以增加活性吸附位点, 是一种有望显著提升硬碳倍率性能的有效途径。MOF 材料与模板法的结合可实现分级多孔硬碳的制备, 分级多孔结构缩短了电荷转移路径, 增加了活性吸附位点^[27-28], 可有效提升硬碳的储钠容量。

本文报道了一种具有分级多孔结构的硬碳材料 (PHC)。以 ZIF8 型 MOF 材料为碳化前驱体, 在其丰富的微孔结构基础上, 通过调控碳化过程 BiCl_3 的加入量, 实现分级多孔(微、介孔)硬碳的可控制备, 得到一种具有分级多孔结构的硬碳材料。其中, 微孔结构促进了储钠过程平台区的 Na^+ 扩散, 介孔结构增大硬碳比表面从而提供更多的缺陷位点, 促进了 Na^+ 的吸附。所制备的分级多孔硬碳表现出优异的倍率性能, 在电流密度为 2 A/g 和 5 A/g 时, 可逆比容量分别为 225 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 177 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

1 实验

1.1 材料制备

1.1.1 样品合成 为探究 BiCl_3 的造孔作用, 首先选择非多孔材料琼脂糖(Ag)为碳源: 取 2 g Ag 于 400 mL 乙醇中并超声 10 min 分散, 然后按照质量比 $m(\text{Ag}):m(\text{BiCl}_3)=4:1$ 、4:2, 分别取 BiCl_3 于已超声的 Ag、乙醇混合液中, 继续超声 20 min 后搅拌 12 h, 经离心并置于 80 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h, 制得多孔碳前驱体($\text{Ag}@\text{BiCl}_3$)。将 $\text{Ag}@\text{BiCl}_3$ 在氩气氛下 1 400 $^\circ\text{C}$ 烧结 6 h, 制得多孔硬碳。质量比 $m(\text{Ag}):m(\text{BiCl}_3)=4:1$ 、4:2 的样品分别记作 HC4:1、HC4:2。直接碳化 Ag 制备硬碳记作 HC-0, 作为对比样。

分级多孔硬碳制备过程: 称取 7.0 g 2-甲基咪唑于 150 mL 甲醇中, 搅拌 10 min 制得溶液 a; 称取 3.5 g 六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 于 150 mL 甲醇中, 搅拌 10 min 制得溶液 b; 将溶液 b 加入溶液 a 中搅拌 24 h (转速 400 r/min), 然后经过离心并置于 80 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h, 制得 ZIF-8 型金属有机骨架材料。取 2 g ZIF-8 于 400 mL 乙醇中并超声 10 min 分散, 然后按照质量比 $m(\text{ZIF-8}):m(\text{BiCl}_3)=4:1$ 、4:2、4:3, 分别取 BiCl_3 于已超声的 ZIF-8、乙醇混合液中, 继续超声 20 min 后搅拌 12 h, 经离心并置于 80 $^\circ\text{C}$

烘箱中干燥 12 h, 制得分级多孔碳前驱体(ZIF8@BiCl₃)。将 ZIF8@BiCl₃ 在氩气氛围下 1 400 °C 烧结 6 h, 制得分级孔多孔硬碳。质量比 $m(\text{ZIF8}):m(\text{BiCl}_3)=4:1$ 、 $4:2$ 、 $4:3$ 的样品分别记作 PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3。直接碳化 ZIF8 制备硬碳记作 PHC-0, 作为对比样。

1.1.2 硬碳负极的制备及扣式电池组装 将合成的分级多孔硬碳用于制备负极极片。按照质量比 $m(\text{PHC}):m(\text{Super P}):m[\text{聚偏氟乙烯(PVDF)}]=7:2:1$ 混合研磨, 并加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌 5 h 后涂敷电极浆料, 制得硬碳电极。经裁剪后获得直径 $d=14\text{ mm}$ 的极片, 其中活性物质的负载量为 $1.0\sim 1.2\text{ mg/cm}^2$ 。

用 CR2016 型电池壳组装钠离子扣式半电池并进行电池性能测试。组装过程如下: 以硬碳电极为正极, Na 金属片为负极, 玻璃纤维膜 GF/C 为隔膜, 1 mol/L NaPF₆/DEGDME(二甘醇二甲醚)为电解液。电池组装过程在氩气手套箱中进行, 其中 H₂O、O₂ 含量小于 0.01 mg/L。用电池封口机封装组装好的电池, 静置 24 h 后用于电化学表征。

1.2 材料表征

1.2.1 结构表征 用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)分析样品微观结构变化, 测试过程如下: 取样品于无水乙醇中超声分散 60 min, 然后取 3~4 滴分散液于微栅上并置于紫外灯下干燥, 将微栅置于分析室进行观察。用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品结构变化, 测试条件如下: 射线源为 Cu 靶($\lambda=0.154\text{ nm}$), 电压为 40 mV, 电流为 40 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$ 。用 Renishaw 型 Raman 显微镜分析样品石墨化度的变化, 测试过程如下: 采用标准硅片对仪器进行校准, 然后将装载样品的载玻片置于物镜下进行测试。测试波长 $\lambda=532\text{ nm}$, 测定功率为 5%, 扫描时间 60 s, 扫描次数 2 次。用 ASAP 2020 型微孔物理吸附分析仪(BET)进行氮气吸脱附实验, 分析样品比表面及孔径、孔体积变化, 样品脱气温度 200 °C, 脱气时间 8 h。用 Thermofisher Excalab X+型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析材料中元素组成及含量的变化。

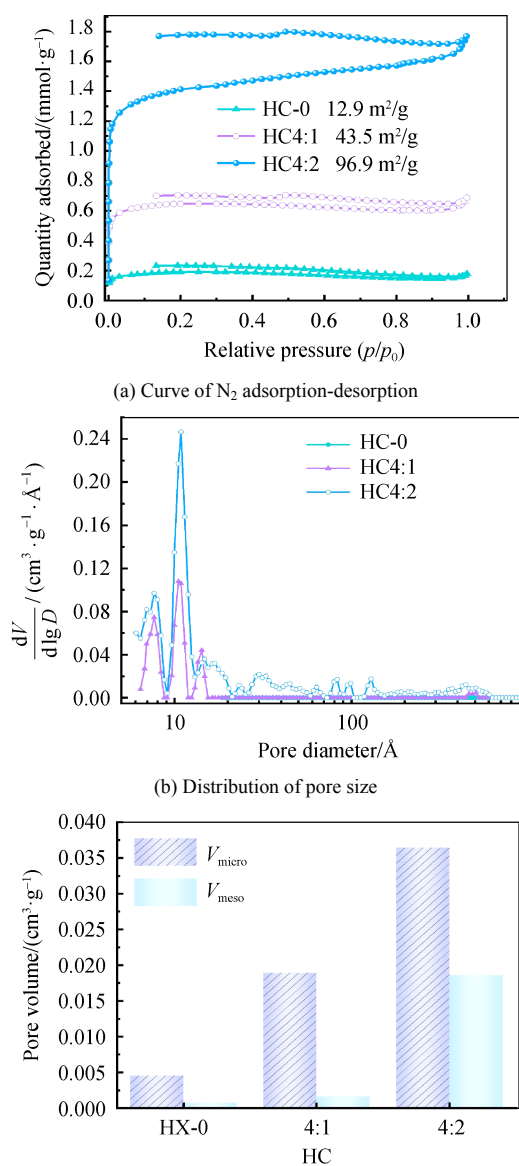
1.2.2 电化学表征 用 CT2100 型蓝电电池测试系统进行恒电流充放电测试, 电压范围 0.01~2.50 V, 测试温度 25 °C。用 Solartron 1260+1287 型电化学工作站对样品进行阻抗(EIS)测试, 电池在进行 EIS 测试前, 在 0.05 A/g 电流密度下循环 6 圈。用 CHI660 A 型电化学工作站对样品进行循环伏安

(CV)测试, 扫描电压范围 0.01~2.50 V, 扫描速率为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0 mV/s, 扫描次数 2 次。用 CT2100 型蓝电电池测试系统进行恒电流间歇滴定(GITT)测试, 脉冲电流 0.05 A/g, 放电/充电时间 10 min, 弛豫时间 120 min。

2 结果与讨论

2.1 BiCl₃ 调控 ZIF8 分级多孔硬碳结构表征

首先以琼脂糖为碳源, 对 BiCl₃ 的造孔作用进行说明。HC-0、HC4:1、HC4:2 的氮气吸脱附(BET)曲线如图 1a 所示。HC-0 在相对压力 $p/p_0<0.01$ 的区间吸附容量少, 表明微孔结构较少; 且在 $p/p_0>$



HC-0: hard carbon 0; HC4:1: hard carbon 4:1; HC4:2: hard carbon 4:2.

图 1 HC 的多孔结构表征

Fig. 1 Characterization of porous structure of HC

0.01 的区间无明显的容量滞后现象,表明不存在介孔结构。随 BiCl_3 的加入, HC4:1、HC4:2 的 BET 曲线表现出 IV 型等温线的特征, $p/p_0 < 0.01$ 区间吸附容量增加,表明微孔数量增加;相对压力 p/p_0 为 0.5~1.0 的区间出现滞后环,表明材料中出现了介孔结构。

HC-0、HC4:1、HC4:2 的孔体积分布如图 1b 所示。HC-0 表现出极少的微孔结构;随 BiCl_3 含量的增加, HC4:1 中小于 2 nm 的微孔体积增加, HC4:2 中出现了 3~10 nm 的介孔。HC-0、HC4:1、HC4:2 中微、介孔体积的变化趋势如图 1c 所示,表明 BiCl_3 具有同时造微、介孔的作用。

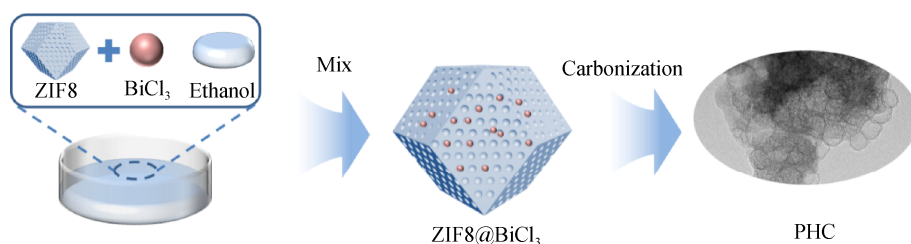


图 2 分级多孔硬碳合成过程示意
Fig. 2 Schematic illustration of the synthesis process of PHC

图 3 为 PHC 的 TEM 照片。直接碳化 ZIF8 制备的硬碳 PHC-0(如图 3a 和图 3e 所示),碳层之间无序排列且相互堆积,碳层之间的无序堆积形成许多微孔结构,且无明显的介孔结构,总体呈无定形态;调节 BiCl_3 加入的比例(如图 3b~图 3d 和图 3f~图 3h 所示),PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 表现出多孔结构,在 ZIF8 微孔结构的基础上,随着 BiCl_3 的增加,介孔数量增多、孔径增大,表明调节 BiCl_3 可实现多孔结构的调节。

采用 N_2 吸脱附(BET)对 PHC 的孔径分布进行表征。吸脱附曲线如图 4a 所示,随着 BiCl_3 的加入,PHC 的比表面积逐渐增大,PHC-0、PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 的比表面积分别为 211.8、431.1、559.4、606.8 m^2/g (如表 1 所示);PHC-0 的 N_2 吸附容量集中在相对压力 $p/p_0 < 0.01$ 的区间,在相对压力 0.01~1.00 的区间内无明显的滞后现象,其吸脱附曲线表现出 I 型等温线特征,表明 PHC-0 中主要存在微孔结构。采用 BiCl_3 调控,在相对压力 $p/p_0 < 0.01$ 的区间内,PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 的 N_2 吸附容量逐渐增加,表明微孔数量增加,同时,在相对压力 p/p_0 为 0.5~1.0 的区间逐渐出现滞后现象; N_2 吸脱附曲线逐渐从 I 型转变为 IV 型,表明硬碳中出现了介孔结构。PHC 的孔径分布如图 4b 所示,PHC-0 主要存在小于 2 nm 的微孔结构,采用 BiCl_3 调控,

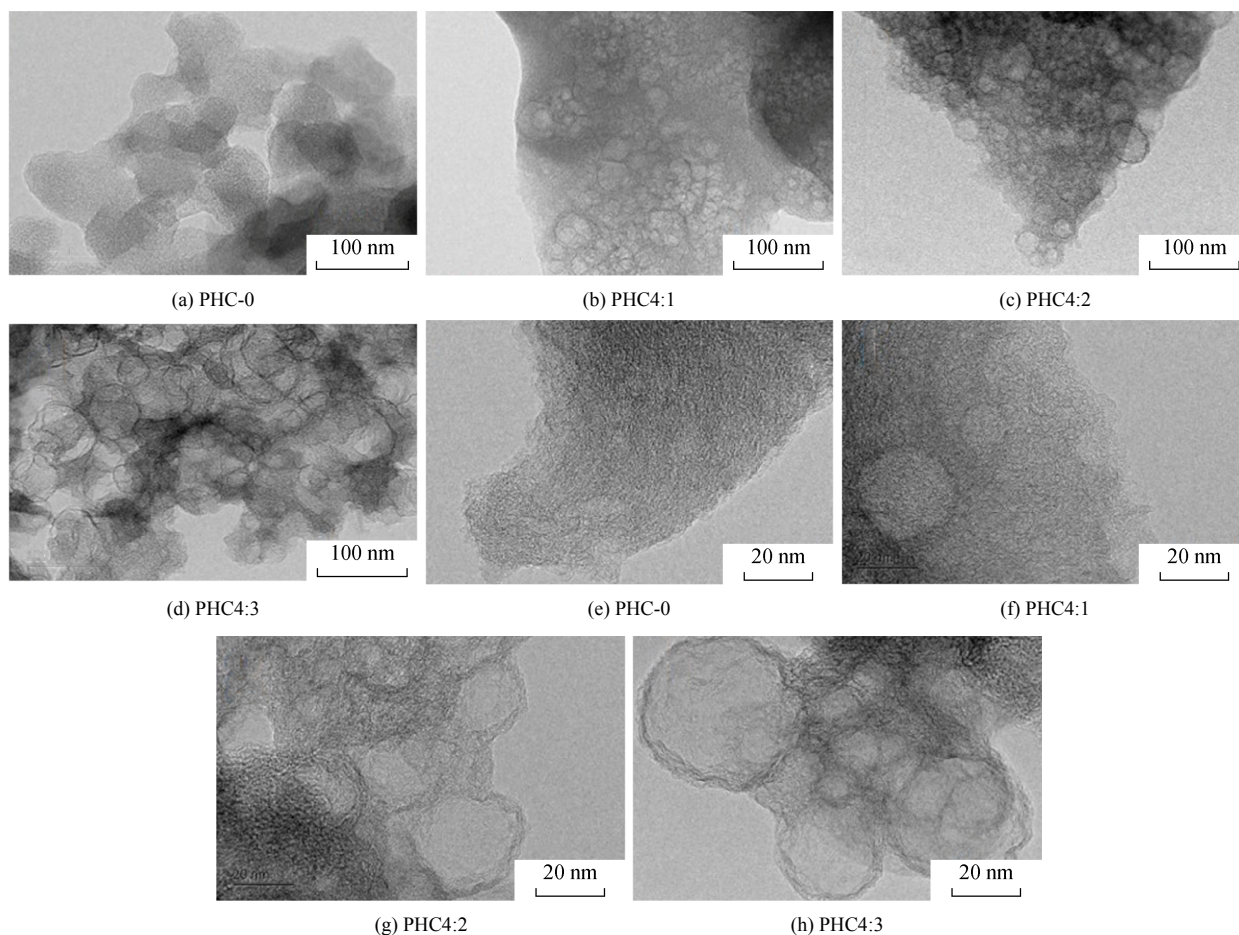
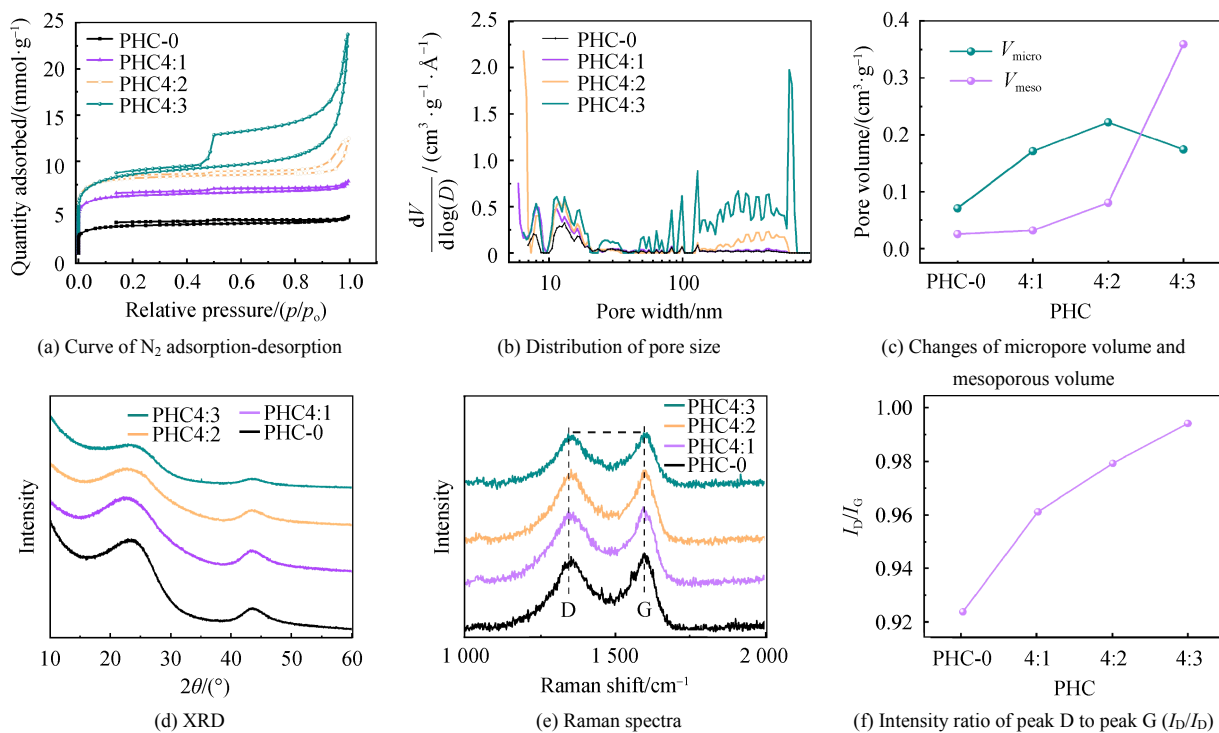
非多孔碳化前驱体具有的孔结构较少,由其提供的活性位点数量较少,采用金属盐调控的方式,性能提升效果有限。而 ZIF8 具有较多的周期性的孔结构,微孔尺寸为 1 nm 左右,且孔径可调,在此基础上采用 BiCl_3 调控可实现分级多孔结构的设计,提供更多的活性位点、促进 Na^+ 扩散,进而提升储钠容量。以 ZIF8 为碳化前驱体,采用 BiCl_3 调控分级多孔硬碳的合成过程如图 2 所示,ZIF8 与 BiCl_3 的质量比为 4:1、4:2 和 4:3 时的分级多孔硬碳分别记作 PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3,直接碳化 ZIF8 制备的硬碳记作 PHC-0。

小于 2 nm 的微孔体积呈先增大后减小的趋势,PHC-0、PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 的微孔体积分别为 0.070 5、0.078 8、0.221 8、0.174 1 cm^3/g ,PHC4:2 表现出最大的微孔体积;同时,PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 在 20~50 nm 范围内出现了介孔结构,且介孔体积逐渐增大,分别为 0.025 2、0.031 6、0.080 1、0.359 3 cm^3/g ,表明过多的 BiCl_3 加入量引起微孔结构的聚集,从而形成更多的介孔结构,PHC 的微、介孔体积变化趋势如图 4c 和表 1 所示。BET 测试结果与 TEM 保持一致,表明采用 BiCl_3 调控可实现 ZIF8 中微、介孔比例的调节与优化,实现分级多孔硬碳的制备。

图 4d~图 4f 为采用 XRD 衍射及 Raman 光谱对 PHC 微观结构变化的测试结果。XRD 中(图 4d), $2\theta \approx 43^\circ$ 对应石墨的(100)特征峰, $2\theta \approx 23^\circ$ 对应石墨的(002)特征峰^[29],其中碳层间距 d_{002} 可根据(002)特征峰位置进行计算:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

式中: d 表示碳层间距; θ 为衍射角; λ 为入射波长。根据式(1)计算出 PHC-0 的 $d_{002} \approx 3.73$ nm,通过 BiCl_3 调节后,PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 的 d_{002} 增大至 3.9 nm,表明采用 BiCl_3 调控分级多孔结构使碳层之间的松弛程度增大,扩大了碳层间距,同时,较大的层间距有利于降低 Na^+ 的扩散能垒^[30],

图 3 不同 ZIF-8 与 BiCl_3 质量比的 PHC 的 TEM 照片Fig. 3 TEM images of PHC with different mass ratio of ZIF-8 to BiCl_3 

PHC-0: porous hard carbon 0; PHC4:1: porous hard carbon 4:1; PHC4: 2: porous hard carbon 4:2; PHC4:3: porous hard carbon 4:3

图 4 PHC 的结构表征

Fig. 4 Structure characterization of PHC

表 1 分级多孔硬碳的孔结构
Table 1 Pore structure of PHC

Sample No.	$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mes}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
PHC-0	211.8	0.070 5	0.025 2
PHC4:1	224.6	0.078 8	0.031 6
PHC4:2	559.4	0.221 8	0.080 1
PHC4:3	606.8	0.174 1	0.359 3

S is specific surface area; V_{mic} is volume of micropores; V_{mes} is volume of mesopores.

加速 Na^+ 的扩散。同时, PHC-0 的(100)特征峰较为明显, 随着 BiCl_3 的加入, PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 的(100)特征峰强度逐渐降低, 表明结晶度下降, XRD 测试结果表明, 采用 BiCl_3 调控的分级多孔硬碳表现出更大的层间距及无序度。采用 Raman 光谱对 PHC 中缺陷浓度的变化进行分析, 如图 4e 所示, D 峰位于 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 处, 对应缺陷位的碳, G 峰位于 $1\,590\text{ cm}^{-1}$ 处, 对应石墨化的碳, D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 可表示 PHC 中的缺陷位点浓度^[31]。随着 BiCl_3 的加入, PHC 中缺陷浓度增加(图 4f), PHC-0、PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 的 I_D/I_G 比值分别为 0.925、0.962、0.980、0.995, 表明采用 BiCl_3 调控合成的分级多孔结构暴露出更多的缺陷位点。

2.2 PHC 性能表征

2.2.1 PHC 电化学及动力学行为 采用循环伏安(CV)表征 PHC 的电化学行为, 扫速为 $0.1\sim 2.0\text{ mV/s}$

时, PHC-0、PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 的 CV 曲线如图 5a~图 5d 所示。PHC 的 CV 曲线在电压区间 $0\sim 0.2\text{ V}$ 内存在 1 对氧化还原峰, 在 $0.5\sim 1.0\text{ V}$ 内存在 1 个宽峰, 表明存在 2 种不同的储钠过程。采用 BiCl_3 调控分级多孔结构后, PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 的 CV 曲线形状趋向于三角形, 表明分级多孔结构引入的缺陷位点, 增加了储钠过程中的赝电容性质, 因此可提高 Na^+ 的吸附容量。同时, 通过式(2)和式(3)计算可判断硬碳中 Na^+ 的电化学行为:

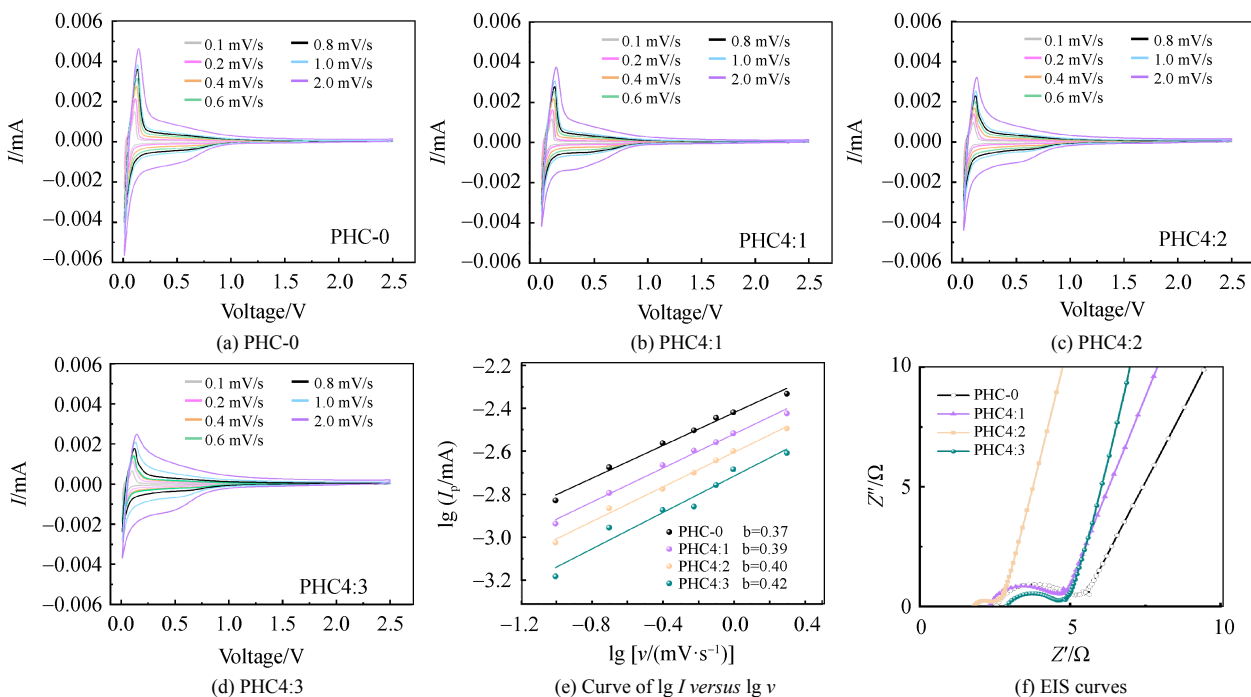
$$i = av^b \quad (2)$$

$$\lg i = \lg a + b \lg v \quad (3)$$

其中: i 为峰电流; v 为扫描速率; 通过拟合 $\lg i - \lg v$ 曲线可获得 b 值。当 b 值趋向于 0.5 和 1.0 时, 分别表示扩散控制和表面控制。随 BiCl_3 的加入, PHC-0、PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 CV 曲线拟合得到的 b 值(图 5e)从 0.37 增加至 0.42, 表明表面吸附性质的增加。进一步, 对 PHC 进行 EIS 分析(图 5f), PHC4:2 电荷转移电阻最小, 表明通过调节 BiCl_3 加入量, 可实现分级多孔硬碳性能优化。

采用恒电流间歇滴定(GITT)表征 PHC 中 Na^+ 的扩散动力学行为, 图 6a~图 6d 为 PHC 的 GITT 滴定过程示意图, 根据 Fick 第二定律计算 Na^+ 扩散系数, 公式如下^[32]:

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (4)$$



I is current; I_p is peak current; v is scan rate.

图 5 PHC 的循环伏安测试及阻抗测试
Fig. 5 Cyclic voltammetry test and EIS test of PHC

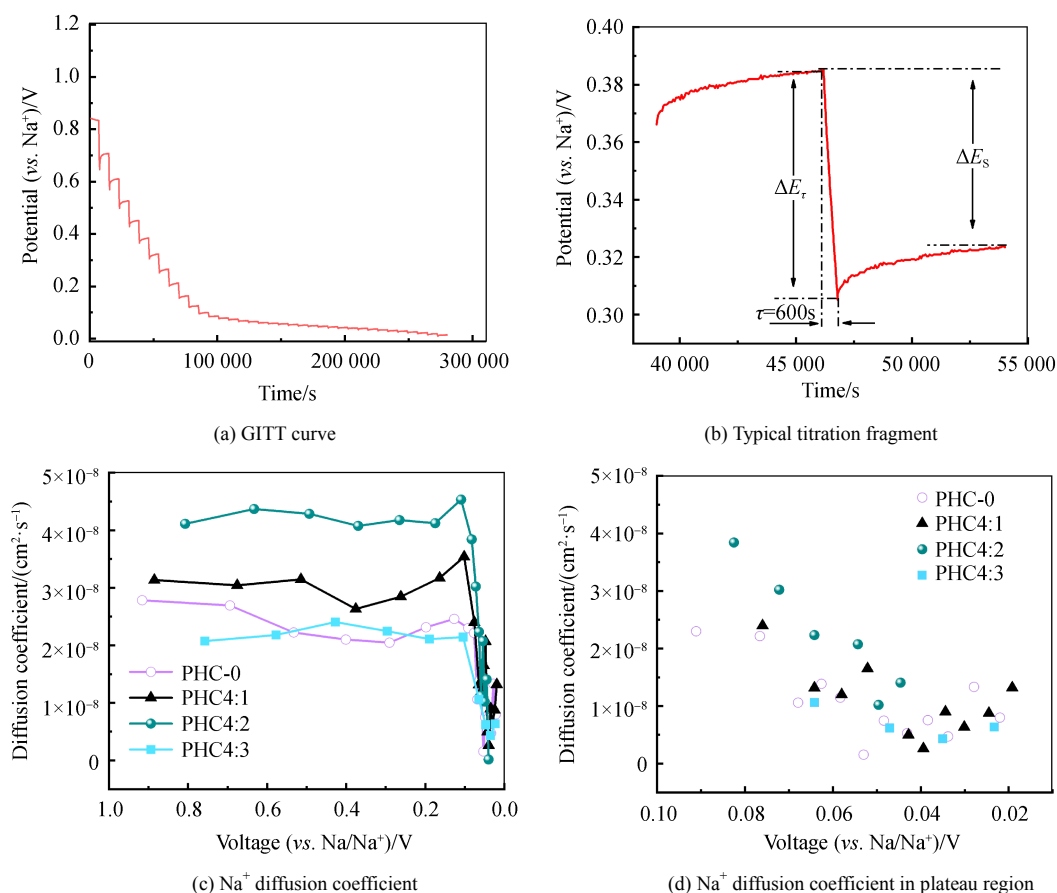


图6 PHC动力学表征

Fig. 6 Kinetic characterization of PHC

其中： τ 为脉冲时间； m_B 为PHC的质量； M_B 为摩尔质量； V_M 为摩尔体积； ΔE_s 为2次静置时的电压差、 ΔE_r 为受到脉冲电流时的电压差。 Na^+ 扩散系数 D_{Na^+} 的计算结果如图6c所示，表明采用 $BiCl_3$ 调控分级多孔结构，促进了PHC中 Na^+ 的扩散，PHC4:2表现出最大的扩散系数 D_{Na^+} ；在平台区的扩散系数如图6d所示，PHC4:2仍表现出最优的 Na^+ 扩散能力。GITT测试结果表明，分级多孔结构有效降低了 Na^+ 扩散能垒。

2.2.2 储钠容量与分级多孔结构的构效关系 图7a为PHC的倍率性能测试，在电流密度为0.05 A/g时，PHC-0具有263 mA·h/g的可逆比容量，当电流密度增大至2 A/g时可逆比容量衰减至85 mA·h/g，增大至5 A/g时可逆比容量衰减至43 mA·h/g。采用 $BiCl_3$ 调控分级多孔结构有效提高了PHC的储钠容量及倍率性能，PHC 4:2表现出最优的电池性能，电流密度为0.05 A/g时可逆比容量提高至311 mA·h/g；当电流密度增大至2 A/g和5 A/g时，可逆比容量提高至225 mA·h/g和177 mA·h/g，电池性能较PHC-0有明显的提升，表明采用 $BiCl_3$ 调控分级多孔有效提高

了储钠过程的动力学，提升硬碳的倍率性能。

图7b为2 A/g时的充放电曲线，曲线可分为电压大于0.1V的斜线区和电压小于0.1V的平台区。PHC-0、PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3所对应的平台区容量分别为117.7、125.4、149.4、24.5 mA·h/g，其对应的微孔体积分别为0.070 5、0.171 2、0.221 8、0.174 1 cm³/g，将微孔结构与平台区储钠容量进行关联(图7c)，PHC平台区储钠容量的变化趋势与微孔体积变化趋势相同，表明微孔可提高平台区储钠动力学，增加平台区的储钠容量。PHC-0、PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3所对应的斜线区容量分别为39.0、61.0、80.0、83.6 mA·h/g，如图7d所示，斜线区储钠容量与缺陷浓度之间的具有相同的变化趋势，表明随缺陷位点的增加可提高斜线区的储钠容量。PHC的介孔体积与缺陷浓度之间的对应关系如图7e所示，介孔体积的变化趋势与缺陷浓度保持一致；同时，如图8a所示，PHC的斜线区储钠容量随介孔体积的增加而增加，表明介孔主要起到增加比表面的作用，由此提供更多的缺陷位点，进而提高斜线区的储钠容量。PHC 4:2表现出最优的电化

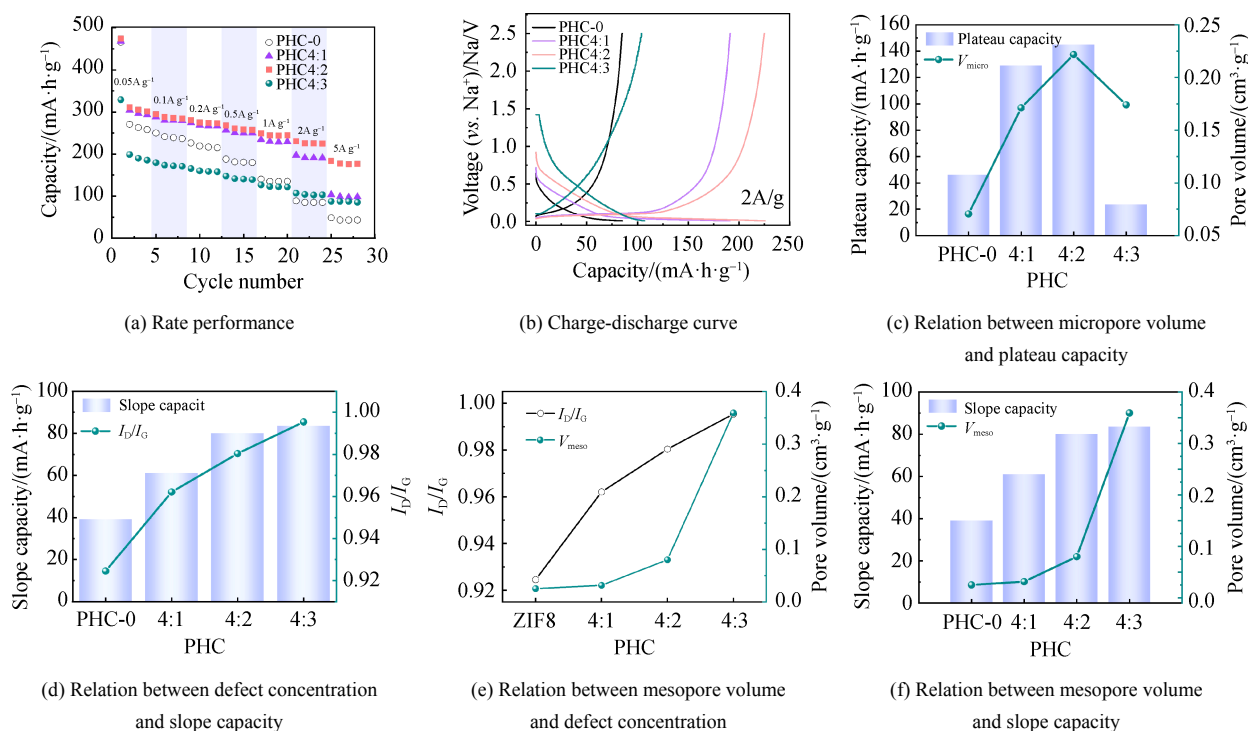
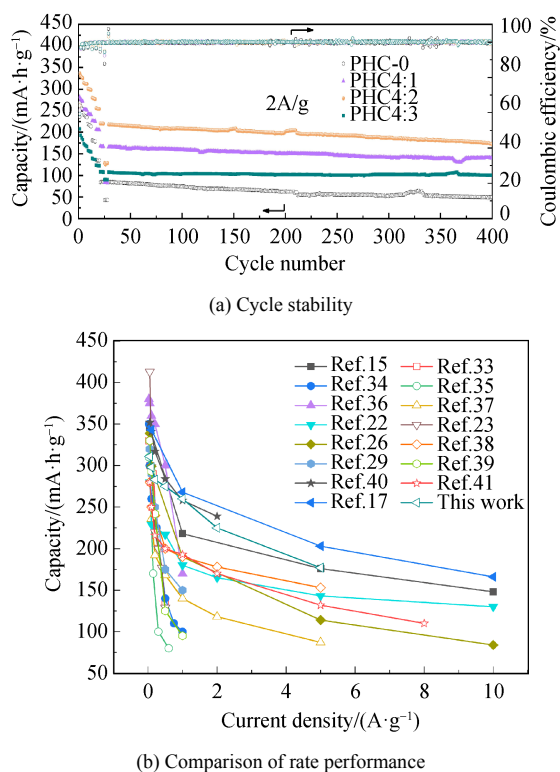


图 7 PHC 电化学性能及构效关系

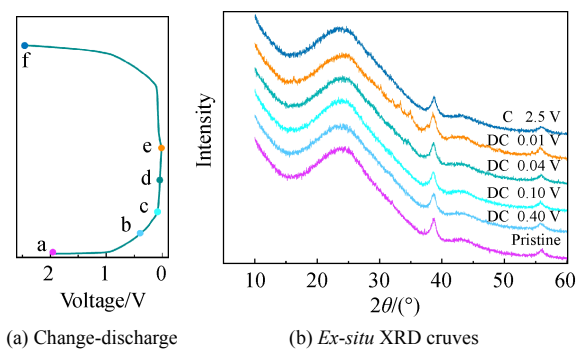
Fig. 7 Electrochemical performance and structure-activity relationship of PHC

图 8 PHC 的倍率性能
Fig. 8 Rate capability of PHC

学循环稳定性, 在 2A/g 的电流密度下循环 400 圈保持 $171\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量, 同时表明, 采用 BiCl_3 调控, PHC 4:2 表现出更稳定的结构。与近年来报道

的碳基负极材料对比(图 8 b), PHC 表现出较好的电化学性能^[15,17,22-23,26,29,33-41]。

为进一步探究 PHC 的储钠机理, 采用 XRD/Raman/XPS 等对 PHC 的储钠过程进行探究。图 9 为充放电过程的离位 XRD 测试结果。放电至 0.01V , 在 $2\theta\approx 16^\circ$ 处出现新峰, 因测试过程采用的为醚类电解液, 所以该峰对应于共嵌入的峰^[42-44], 即平台区为 Na^+ 以共嵌入的形式嵌入到碳层。同时, 结合微孔体积与平台区容量的变化趋势(图 7c), 表明微孔结构可起到促进平台区 Na^+ 的扩散, 促进醚类电解液中的共嵌入过程, 提高平台区储钠容量。



(a) Change-discharge curves

(b) Ex-situ XRD crues

图 9 PHC 4:2 离位 XRD 表征

Fig. 9 PHC 4:2 Ex-situ XRD test

如图 10 所示为离位 Raman 测试, 从初始状态到放电至 0.1V (如图 10b 和图 10c 所示), 1360cm^{-1} 处的 D 峰相对强度逐渐降低, I_D/I_G 比值从 0.988 降低至 0.937, 表明在斜线区储钠过程中, Na^+ 吸附在缺陷位点上。

PHC 充放电过程的 XPS 测试结果如图 11 所示, 其中 531.7 eV 对应于 $\text{C}=\text{O}$ 、532.4 eV 对应于 $\text{C}-\text{O}$ 、533.5 eV 对应于 $\text{COOH}^{[45]}$ 。放电过程中, $\text{C}=\text{O}$ 的含量逐渐降低, $\text{C}-\text{O}$ 的含量逐渐上升, 表明 Na 吸

附在 $\text{C}=\text{O}$ 上转变为 $\text{C}-\text{O}$, 说明 $\text{C}=\text{O}$ 也可作为 Na^+ 吸附位点。对 PHC-0、PHC4:1、PHC4:2、PHC4:3 进行 XPS 分析发现, 样品中的主要元素为 C 和 O (图 12a); 进一步对 O 元素的变化进行分析 (图 12b~图 12e), 随着 BiCl_3 的加入, 样品中 $\text{C}=\text{O}$ 的比例下降, 而 $\text{C}-\text{O}$ 的比例上升, 该趋势不利于提高 Na^+ 的吸附容量。同时表明, 由介孔结构引入的缺陷位点提供了主要的 Na^+ 吸附位点, 因此提高 Na^+ 的吸附容量。

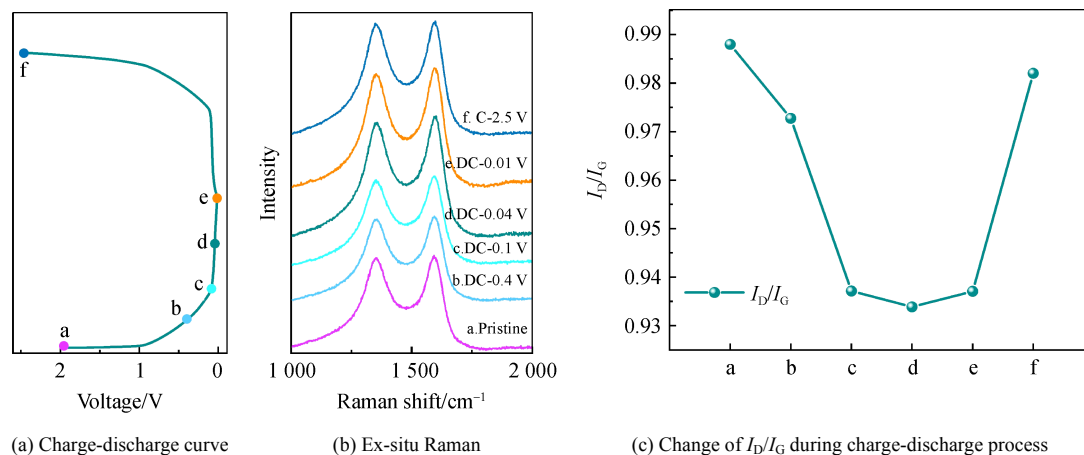


图 10 离位过程缺陷浓度变化
Fig. 10 Evolution of defect concentration

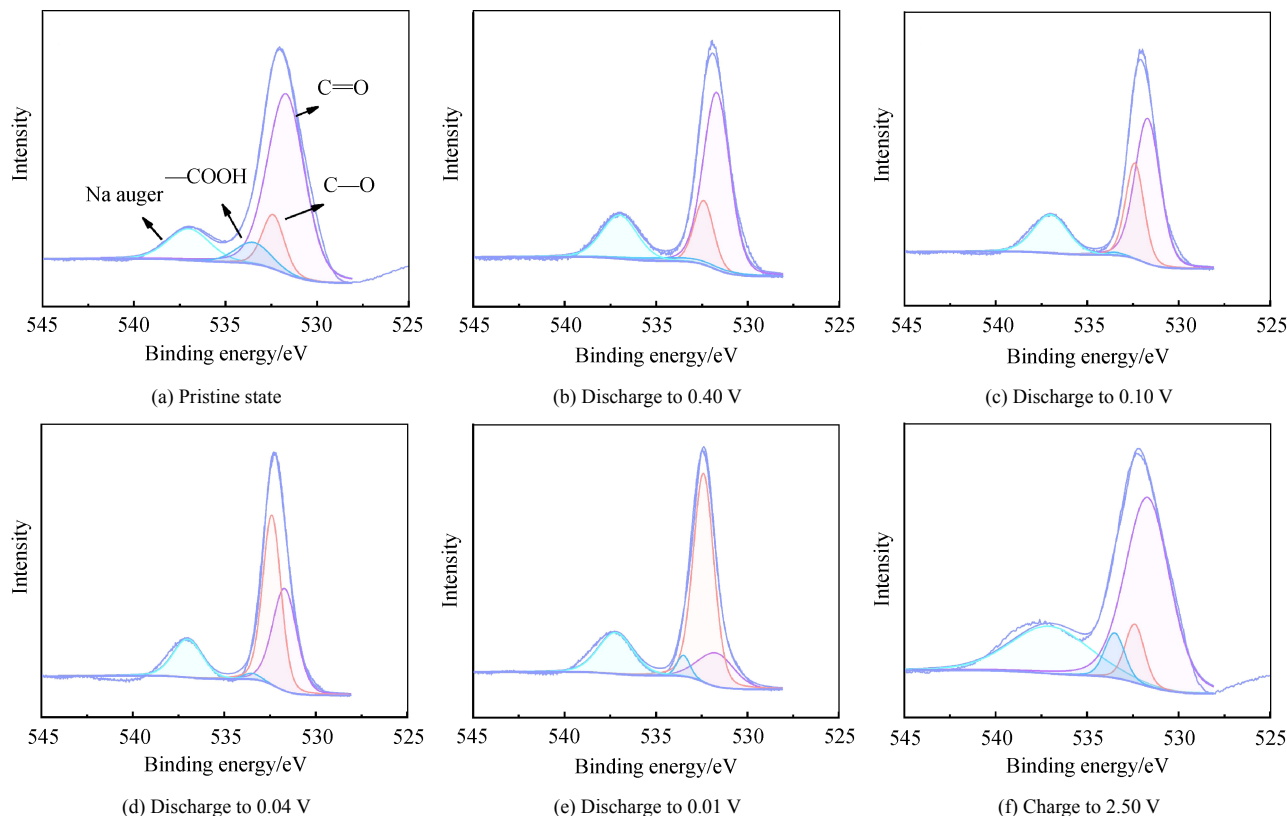


图 11 PHC 的离位 XPS 分析
Fig. 11 Ex-situ XPS analysis of PHC

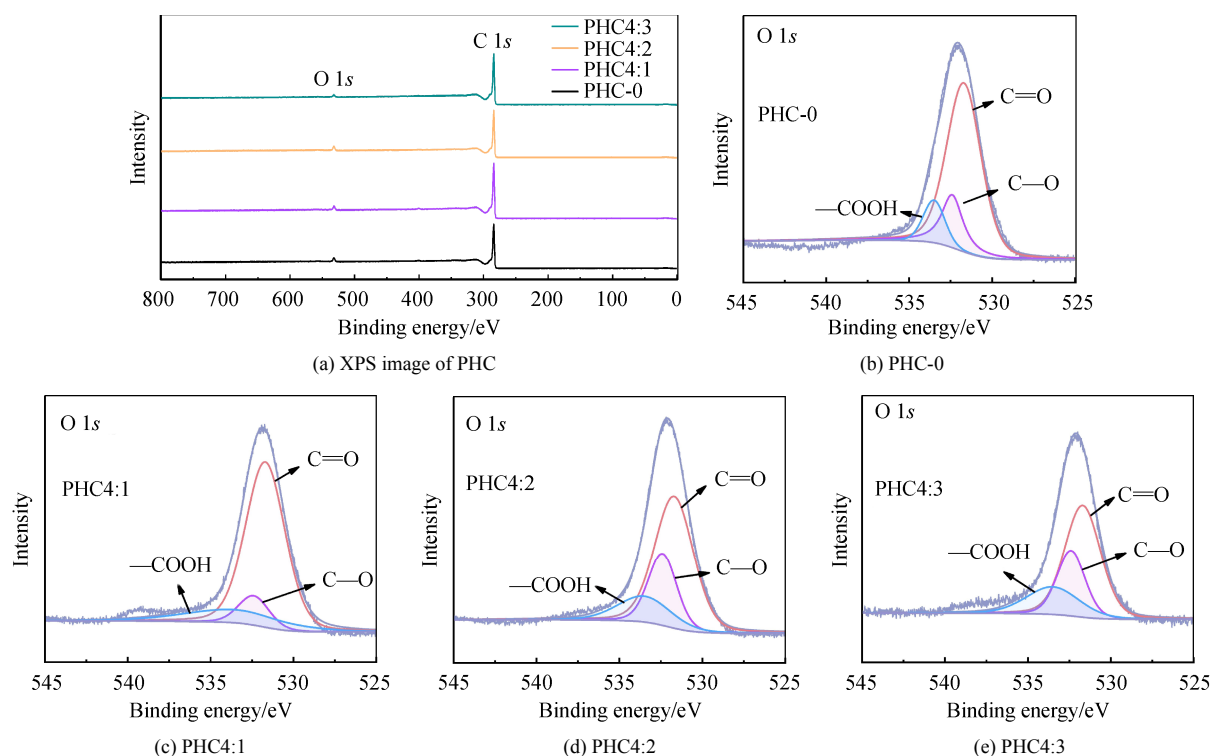


图 12 PHC 元素分析
Fig. 12 Element analysis of PHC

3 结论

微孔结构改善了平台区 Na⁺扩散能力; 介孔结构增大了硬碳比表面积, 同时提供了更多的缺陷位点促进 Na⁺的吸附。当 ZIF8 与 BiCl₃ 的质量比为 4:2 时, 构建的分级多孔结构表现出最优的电池性能, 在电流密度为 2 A/g 和 5 A/g 时, 分别表现出 225 mA·h/g 和 177 mA·h/g 的可逆比容量, 倍率性能得到明显提升。

参考文献:

- [1] LV Z, YUE M, LING M, et al. Controllable design coupled with finite element analysis of low-tortuosity electrode architecture for advanced sodium-ion batteries with ultra-high mass loading[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(17): 2003725.
- [2] LV Z, LING M, YUE M, et al. Vanadium-based polyanionic compounds as cathode materials for sodium-ion batteries: Toward high-energy and high-power applications[J]. *J Energy Chem*, 2021, 55: 361–390.
- [3] WANG J W, LIU X H, MAO S X, et al. Microstructural evolution of tin nanoparticles during in situ sodium insertion and extraction[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(11): 5897–5902.
- [4] LIU Y, ZHANG N, JIAO L, et al. Ultrasmall Sn nanoparticles embedded in carbon as high-performance anode for sodium-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(2): 214–220.
- [5] FU Y, WEI Q, WANG X, et al. Porous hollow α -Fe₂O₃@TiO₂ core-shell nanospheres for superior lithium/sodium storage capability[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(26): 13807–13818.
- [6] CHANDRA R P, PATRA J, SAIKIA D, et al. Highly enhanced electrochemical performance of ultrafine CuO nanoparticles confined in ordered mesoporous carbons as anode materials for sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(37): 14222–14233.
- [7] WU Y, LIU Z, ZHONG X, et al. Amorphous red phosphorus embedded in sandwiched porous carbon enabling superior sodium storage performances[J]. *Small*, 2018, 14(12): e1703472.
- [8] ZHOU L, ZHANG K, SHENG J, et al. Structural and chemical synergistic effect of CoS nanoparticles and porous carbon nanorods for high-performance sodium storage[J]. *Nano Energy*, 2017, 35: 281–289.
- [9] FAN L, LI X, YAN B, et al. Controlled SnO₂ crystallinity effectively dominating sodium storage performance[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(10): 1502057.
- [10] LI Y, LU Y, MENG Q, et al. Regulating pore structure of hierarchical porous waste cork-derived hard carbon anode for enhanced na storage performance[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(48): 1902852.
- [11] MENG Q, LU Y, DING F, et al. Tuning the closed pore structure of hard carbons with the highest na storage capacity[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(11): 2608–2612.
- [12] WAN Y, QIU Y, WANG C, et al. Enabling superior rate capability and reliable sodium ion batteries by employing galvanostatic-potentiostatic operation mode[J]. *J Power Sources*, 2021, 496: 229834.
- [13] ZHENG X, CAO X, LI X, et al. Biomass lysine-derived nitrogen-doped carbon hollow cubes via a NaCl crystal template: an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(3): 1059–1067.
- [14] SHI R, HAN C, LI H, et al. NaCl-templated synthesis of hierarchical porous carbon with extremely large specific surface area and improved graphitization degree for high energy density lithium ion capacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(35): 17057–17066.

- [15] HE Q, JIANG J, ZHU J, et al. A facile and cost effective synthesis of nitrogen and fluorine Co-doped porous carbon for high performance Sodium ion battery anode material[J]. *J Power Sources*, 2020, 448: 227568.
- [16] PEI Z, MENG Q, WEI L, et al. Toward efficient and high rate sodium-ion storage: A new insight from dopant-defect interplay in textured carbon anode materials[J]. *Energy Stor Mater*, 2020, 28: 55–63.
- [17] YAN R, LEUS K, HOFMANN J P, et al. Porous nitrogen-doped carbon/carbon nanocomposite electrodes enable sodium ion capacitors with high capacity and rate capability[J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104240.
- [18] QIAO Y, HAN R, PANG Y, et al. 3D well-ordered porous phosphorus doped carbon as an anode for sodium storage: Structure design, experimental and computational insights[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(18): 11400–11407.
- [19] LI W, HU S, LUO X, et al. Confined amorphous red phosphorus in MOF-derived N-doped microporous carbon as a superior anode for sodium-ion battery[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(16): 05820.
- [20] MAHMOOD A, LI S, ALI Z, et al. Ultrafast sodium/potassium-ion intercalation into hierarchically porous thin carbon shells[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(2): e1805430.
- [21] KONG L, ZHU J, SHUANG W, et al. Nitrogen-doped wrinkled carbon foils derived from MOF nanosheets for superior sodium storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(25): 1801515.
- [22] WANG Z, WANG X, BAI Y, et al. Developing an interpenetrated porous and ultrasuperior hard-carbon anode via a promising molten-salt evaporation method[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2020, 12(2): 2481–2489.
- [23] CHA W, KIM I Y, LEE J M, et al. Sulfur-doped mesoporous carbon nitride with an ordered porous structure for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2019, 11(30): 27192–27199.
- [24] XIAO F, YANG X, WANG H, et al. Covalent encapsulation of sulfur in a MOF-derived S, N-doped porous carbon host realized via the vapor-infiltration method results in enhanced sodium–sulfur battery performance[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(23): 2000931.
- [25] ZOU G, HOU H, GE P, et al. Metal-organic framework-derived materials for sodium energy storage[J]. *Small*, 2018, 14(3): 1702648.
- [26] LU G, WANG H, ZHENG Y, et al. Metal-organic framework derived N-doped CNT@ porous carbon for high-performance sodium- and potassium-ion storage[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 319: 541–551.
- [27] ZHOU X, CHEN L, ZHANG W, et al. Three-Dimensional ordered macroporous metal-organic framework single crystal-derived nitrogen-doped hierarchical porous carbon for high-performance potassium-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2019, 19(8): 4965–4973.
- [28] ATANGANA E C, HUANG H, HONG H, et al. Metal–organic-frameworks-engaged formation of $\text{Co}_{0.85}\text{Se}/\text{C}$ nanoboxes embedded in carbon nanofibers film for enhanced potassium-ion storage[J]. *Energy Stor Mater*, 2020, 24: 167–176.
- [29] WANG K, XU Y, LI Y, et al. Sodium storage in hard carbon with curved graphene platelets as the basic structural units[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(7): 3327–3335.
- [30] SUN N, GUAN Z, LIU Y, et al. Extended “Adsorption–insertion” model: A new insight into the sodium storage mechanism of hard carbons[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(32): 1901351.
- [31] LI Y, HU Y-S, TITIRICI M-M, et al. Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(18): 1600659.
- [32] LV Z, LING M, YI H, et al. Electrode design for high-performance sodium-ion batteries: Coupling nanorod- assembled $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ microspheres with a 3D conductive charge transport network[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2020, 12(12): 13869–13877.
- [33] ZHENG Y, LU Y, QI X, et al. Superior electrochemical performance of sodium-ion full-cell using poplar wood derived hard carbon anode[J]. *Energy Stor Mater*, 2019, 18: 269–279.
- [34] WANG J, YAN L, REN Q, et al. Facile hydrothermal treatment route of reed straw-derived hard carbon for high performance sodium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 291: 188–196.
- [35] ZHENG Y, WANG Y, LU Y. A high-performance sodium-ion battery enhanced by macadamia shell derived hard carbon anode[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 489–498.
- [36] WANG Q, ZHU X, LIU Y, et al. Rice husk-derived hard carbons as high-performance anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2018, 127: 658–666.
- [37] ZHANG Y, LI X, DONG P, et al. Honeycomb-like hard carbon derived from pine pollen as high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2018, 10(49): 42796–42803.
- [38] SHAN C, FENG X, YANG J, et al. Hierarchical porous carbon pellicles: Electrospinning synthesis and applications as anodes for sodium-ion batteries with an outstanding performance[J]. *Carbon*, 2020, 157: 308–315.
- [39] WU F, ZHANG M, BAI Y, et al. Lotus seedpod-derived hard carbon with hierarchical porous structure as stable anode for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(13): 12554–12561.
- [40] WANG Z, WANG X, BAI Y, et al. Developing an interpenetrated porous and ultrasuperior hard-carbon anode via a promising molten-salt evaporation method[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(2): 2481–2489.
- [41] JIN Q, WANG K, FENG P, et al. Surface-dominated storage of heteroatoms-doping hard carbon for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 27: 43–50.
- [42] ZHU Z, CHENG F, HU Z, et al. Highly stable and ultrafast electrode reaction of graphite for sodium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2015, 293: 626–634.
- [43] KIM H, HONG J, PARK Y-U, et al. Sodium storage behavior in natural graphite using ether-based electrolyte systems[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(4): 534–541.
- [44] JAHE B, ADELHELM P. Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 53(38): 10169–10173.
- [45] XIA J L, YANG D, GUO L P, et al. Hard carbon nanosheets with uniform ultramicropores and accessible functional groups showing high realistic capacity and superior rate performance for sodium-ion storage[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(21): e2000447.