

NiVP-PBA/g-C₃N₄ 赝电容复合材料的构筑及其 CDI 脱盐性能研究

韦诗雨, 李雨凡, 李佳雯, 王小娟, 刘鹏霄*

(中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

摘要:以 PBAs 纳米粒子为模板,通过简单共沉淀法、水热反应法和气相沉积法制备出多金属磷化物 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 复合材料。利用电子显微镜、X 射线衍射仪、N₂ 吸附/解吸测试仪、电化学工作站等对复合材料进行表征分析。结果表明,NiVP-PBA/g-C₃N₄ 材料具有中空核壳立方体结构,g-C₃N₄ 作为高导电性的改性剂均匀包裹在 NiVP 立方体外。此外,该材料的比表面积为 23.43 m²/g,比电容达到 80.09 F/g,具有 77.63 mg/g 的高脱盐能力。中空核壳结构的 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极具有优良的脱盐能力。

关键词:电容去离子;普鲁士蓝类似物;g-C₃N₄;复合材料;脱盐

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)03-0146-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.027

Construction of pseudocapacitive composite NiVP-PBA/g-C₃N₄ and its desalination performance as electrodes

WEI Shi-yu, LI Yu-fan, LI Jia-wen, WANG Xiao-juan, LIU Peng-xiao*

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Polymetallic phosphide NiVP-PBA/g-C₃N₄ composites are obtained by utilizing a simple co-precipitation method, a hydrothermal reaction method, and a vapor phase deposition method with PBAs nanoparticles as templates. Electron microscope, X-ray diffractometer, N₂ adsorption/desorption tester, and electrochemical workstation are employed to characterize and analyze the composites. It is shown that NiVP-PBA/g-C₃N₄ material has a hollow core-shell cubic structure, and g-C₃N₄ is uniformly wrapped around NiVP cube as a highly conductive modifier. In addition, the material has a specific surface area of 23.43 m²·g⁻¹ and a specific capacitance of 80.09 F·g⁻¹, showing a high desalination capacity of 77.63 mg·g⁻¹. It can be seen that NiVP-PBA/g-C₃N₄ electrode with a hollow core-shell structure has excellent desalination ability and potential application prospects.

Key words: capacitive deionization; Prussian blue analogue; g-C₃N₄; composite material; desalination

随着全球人口增长和消费递增,淡水资源短缺问题日益凸显,从海水及苦咸水中获取淡水被认为是缓解淡水短缺危机的重要策略^[1-2]。传统的海水淡化技术主要有多级闪蒸、反渗透、膜蒸馏和电渗析法等,但普遍存在能耗过高、运行成本高等问题^[3-5]。电容去离子(Capacitive Deionization, CDI)技术作为一种新兴的脱盐技术,在水净化领域逐渐显示出巨大的研究和应用潜力^[6-8]。

PBAs 是一类过渡金属铁氰化物,通过 M₁-C≡N-M₂(M 指过渡金属,如 Fe、Co、Mn、Ni、Cu)相互连接,其开放式的骨架结构和较宽的离子通道保证了离子的高速传输,使得其具有较高的脱盐能力和潜在的离子选择性^[9]。然而,PBAs 还存在颗粒易团聚、脱盐能力不足等问题^[10]。近年来,碳基材料

的复合是改善 PBAs 脱盐性能的有效方法,对改善 PBAs 的电化学性能和结构调节起到了很大作用。Vafakhah 等^[11]用 FeFe-PBA 与石墨烯复合制备气凝胶,复合材料与活性炭组成 HCDI 单元,在 100 mA/g 电流密度下获得了 130 mg/g 的高吸附容量,循环 100 圈后容量保持率为 92%。Gong 等^[12]将铁基普鲁士蓝(FeHCF)嵌入三维氮掺杂碳骨架(3DNC)中,用于构建摇椅脱盐池,显示出 60.5 mg/g 的高脱盐能力,并且在循环中具有出色的重复性。然而,固有结构容易崩溃的问题还是不能充分得到改善,并且昂贵的前体(如碳纳米管和石墨烯气凝胶等)也是很大的问题,因此,开发具有优异电化学性能和低成本的 PBAs 材料仍然是人们的迫切需求。

收稿日期:2022-10-12;修回日期:2023-01-05

基金项目:山西省基础研究计划自然科学面上项目(20210302123051)

作者简介:韦诗雨(1997-),女,硕士研究生,研究方向为电容去离子电极材料研究,931510459@qq.com;刘鹏霄(1986-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为污水深度处理技术及海水淡化技术研究,通讯联系人,lpx@nuc.edu.cn。

因此,笔者将石墨相氮化碳(g-C₃N₄)用作低成本和高导电性的改性剂,构建了镍钒基磷化普鲁士蓝类似物和g-C₃N₄的中空核壳结构复合材料(NiVP-PBA/g-C₃N₄)。并对复合材料进行了一系列的表征测试和脱盐实验,证明了NiVP-PBA/g-C₃N₄电极具有更高的比表面积和优越的电化学性能,表现出更高的脱盐能力。

1 材料与方法

1.1 材料制备

中空 NiV-PBA 制备:将 155.52 mg 氯化镍 NiCl₂ (1.2 mmol)、125.84 mg 氯化钒 VCl₃ (0.8 mmol) 和 529.38 mg 柠檬酸钠 (1.8 mmol) 共同溶于 60 mL 去离子水中,超声 30 min (60℃) 配成 A 溶液。取 395.1 mg 铁氰化钾 K₃[Fe(CN)₆] (1.2 mmol) 溶于 40 mL 去离子水中,超声 30 min 配成 B 溶液。将 B 溶液逐滴加入 A 溶液中,磁力搅拌 6 h (60℃),熟化 24 h。用去离子水和乙醇反复洗涤数次,在 60℃ 恒温干燥箱中干燥至恒重得到前驱体 NiV-PBA。取 50 mg NiV-PBA 超声分散于 30 mL HCl (2 mol/L) 中,将其置于 50 mL 密封高压釜中,在 120℃ 的温度下保温 3 h。待反应釜自然冷却至室温,经离心、洗涤、干燥和研磨得到中空 NiV-PBA。

磷化物 NiVP-PBA 制备:将一定量的中空 NiV-PBA 放入石英舟中,将其置于管式炉气路下游,次亚磷酸钠置于气路上游,在 N₂ 气氛下,于 300℃ 保持 2 h。待冷却至室温通过离心洗涤得到 NiVP-PBA 材料。

NiVP-PBA/g-C₃N₄ 的制备:将一定量的 NiVP-PBA 和经硝酸 (HNO₃) 溶液 (体积比 1:1)、盐酸 (HCl) 溶液预处理后的三聚氰胺混合均匀,放入石英舟中,将其置于管式炉中央,在 N₂ 气氛下,于 550℃ 煅烧 4 h。待冷却至室温通过离心收集到产物。将产物用去离子水和乙醇分别反复洗涤数次,再在 60℃ 下干燥 10 h,得到 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 复合材料。按相同步骤制备 NiV-PBA/g-C₃N₄ 复合材料。

电极材料制备:实验所用电极由活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 8:1:1 混合制备而成,加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂,不断搅拌直至形成均匀的浆液。用涂膜器将其涂覆在石墨纸上形成 250 μm 的厚度,在 60℃ 烘箱中干燥 12 h 得到电极片,切割成 1 cm×1 cm、3 cm×3 cm 大小的尺寸,恒重计算电极活性物质质量后,

分别进行电化学测试以及组装成脱盐模块进行脱盐测试。

1.2 材料表征

利用扫描电子显微镜 (ZEISS MERLIN Compact, 德国) 和透射电子显微镜 (JEOL JEM 2100F, 日本) 对形貌和微观结构进行表征。利用 X 射线衍射仪 (Panalytical Empyrean, 荷兰) 分析晶体结构。通过全自动比表面积及孔隙度分析仪 (Autosorb-iQ, 美国) 吸附设备记录氮气吸附/解吸数据,并使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算比表面积。

利用电化学工作站 (CHI660E 型, 上海辰华) 在室温下进行电化学测试。采用三电极体系,以制备的电极作为工作电极,以铂 (Pt) 电极和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极和参比电极,电解液为 1 mol/L NaCl 溶液。比电容计算式为:

$$C = (\int IdV) / (2 \cdot m \cdot v \cdot \Delta V) \quad (1)$$

式中: C 为比电容, F/g; V 为电压, V; I 为响应电流, A; v 为扫描速率, V/s; m 为电极的活性物质质量, g。

1.3 脱盐实验

将自制的摇椅式脱盐池用于电容去离子实验,使用的 CDI 模块由 2 个相同的隔间组成,2 个隔间之间用阴离子交换膜隔开,并在通道两端分别放置 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极。每个隔间的内部容积为 18 mL,电极距离约为 4 cm。电场由恒压模式下的直流电源提供,通过电导率仪连续记录盐溶液的电导率来测量 NaCl 浓度,并在实验前校准电导率与 NaCl 质量浓度之间的关系,如图 1 所示。CDI 实验以分批次处理方式进行,每个脱盐周期持续 2 h,分为充电过程和放电过程。所得结果是 2 个或 3 个平行实验的平均值,计算 CDI 脱盐量:

$$Q = [(C_0 - C_e) V_i] / m \quad (2)$$

式中: Q 为脱盐量,表示每克活性物质能够吸附溶液离子的质量, mg/g; C_0 和 C_e 分别为溶液的初始质量浓度和吸附饱和质量浓度, mg/L; V_i 为溶液体积, mL; m 为电极活性物质的质量, g。

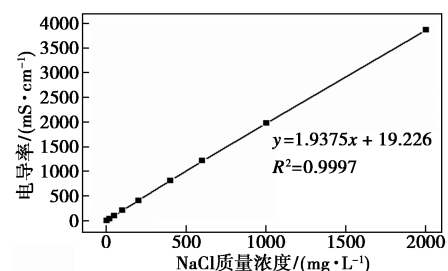


图 1 NaCl 溶液质量浓度和电导率的标准曲线

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

利用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对样品的表面形貌进行表征, 结果如图 2 和图 3 所示。

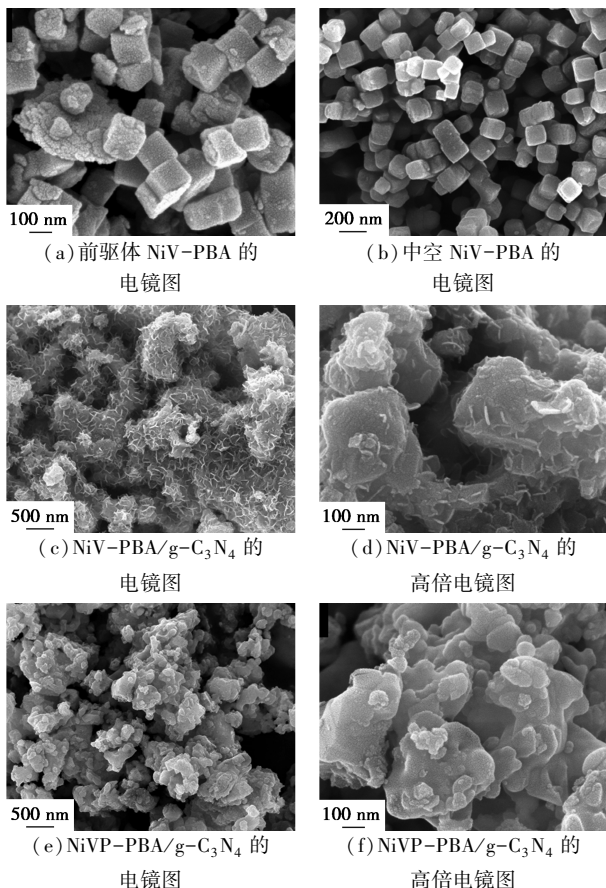


图 2 NiV-PBA、中空结构 NiV-PBA、NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 的 SEM 图

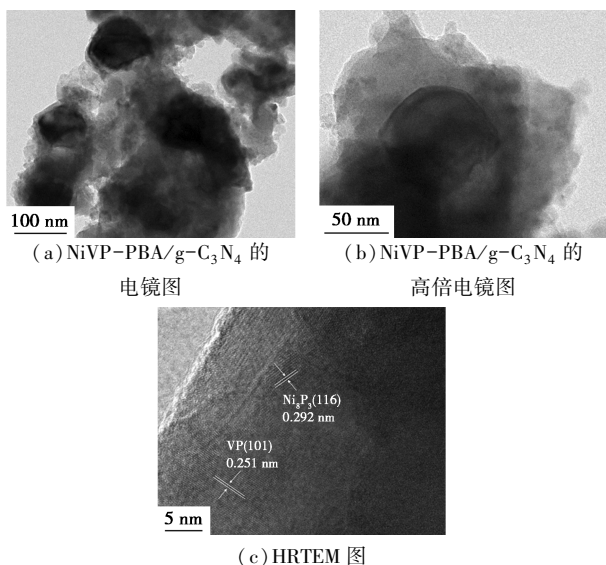


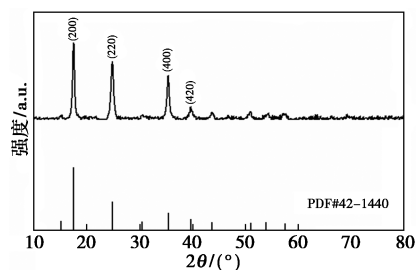
图 3 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 复合材料的 TEM 图

从图 2(a)中可以看出,前驱体粒子呈现规整的立方体形貌,尺寸较为均匀,立方体的平均粒径为 93.08 nm,但可以观察到其表面存在明显的团聚现象。从图 2(b)中可以看出,中空结构的 NiV-PBA 粒子保持了规整的立方体形貌,表面较前驱物更加光滑,且通过最终复合材料的 TEM 照片 [如图 3(a)、图 3(b)] 可以观察到中空结构。从图 2(c)和图 2(d)中可以看出,混合酸处理的 g-C₃N₄ 纳米片均匀地分散在复合材料中,由于 g-C₃N₄ 的包覆, NiV-PBA 的立方体形貌并不明显。从图 2(e)和图 2(f)中可以看出,经过低温磷化处理后,由于金属磷化反应的发生, NiV-PBA 空隙增加,导致外壳略微向内凹陷,但立方体形貌基本保持。从图 3(a)和图 3(b)中可清晰地观察到 NiVP-PBA 的中空核壳结构和包覆在其外的 g-C₃N₄ 纳米片,进一步证明复合材料复合成功。从图 3(c)中可以看出,有 2 组比较明显的晶格条纹,晶格间距 0.292 nm 和 0.251 nm 分别对应于图 4(c)中 Ni₈P₃ 和 VP 的 (116) 和 (101) 晶面^[13]。

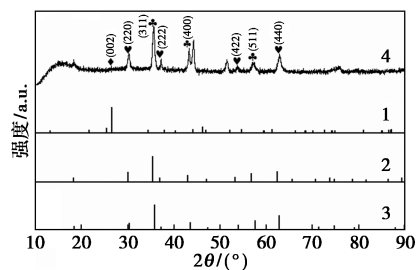
2.2 XRD 分析

利用 XRD 对材料进行物相表征,结果如图 4 所示。

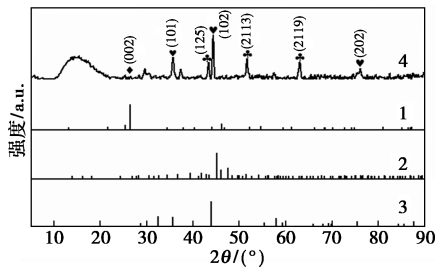
从图 4(a)中可以看出, NiV-PBA 前驱体的衍射峰与标准卡片 (JCPDS No. 42-1440) 相匹配且没有杂峰, NiV-PBA 衍射峰的峰型尖锐,说明材料结晶度高^[14]。2θ 位于 17.5°、24.9°、35.7° 和 40.2° 的衍射



(a) 前驱体 NiV-PBA 的 XRD 图谱



1—g-C₃N₄ (PDF#53-0671); 2—Fe₂VO₄ (PDF#75-1519); 3—NiFe₂O₄ (PDF#03-0875); 4—NiV-PBA/g-C₃N₄
(b) NiV-PBA/g-C₃N₄ 的 XRD 图谱



1—g-C₃N₄ (PDF#53-0671); 2—Ni₈P₃ (PDF#65-5516);
3—VP (PDF#89-1907); 4—NiVP-PBA/g-C₃N₄
(c) NiVP-PBA/g-C₃N₄ 的 XRD 图谱

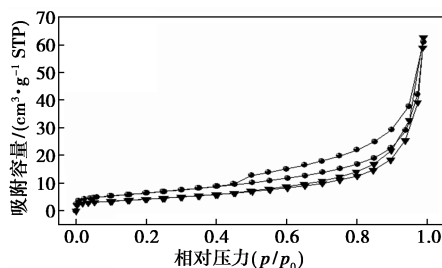
图 4 前驱体 NiV-PBA、NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 的 XRD 图

峰各自对应面心立方结构的 PBA 的 (200)、(220)、(400) 和 (420) 晶面^[15-16]。3 种样品在 35.7° 处都有着类似的衍射峰, 表明随着金属元素种类的增加晶体依然保有相似的普鲁士蓝结构。从图 4(b) 中可以看出, 经高温处理后 NiV-PBA 前驱体形成多种金属氧化物纳米颗粒^[17], 特征衍射峰与 Fe₂VO₄ (PDF# 75-1519) 和 NiFe₂O₄ (PDF#03-0875) 的混合共存衍射谱图一致。从图 4(c) 中可以看出, 对于磷化后的 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 材料, 其衍射特征峰与 Ni₈P₃ (PDF#65-5516) 和 VP (PDF#89-1907) 对应^[18]。位于 15° 左右的宽峰均归于无定形碳峰, 在 27.4° 也观察到一个弱的峰值, 对应于 g-C₃N₄ 的 (002) 峰^[19], 表明预期的 NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 制备成功, 无杂质。如前所述, g-C₃N₄ 的引入和磷化作用并没有破坏 NiV-PBA 的晶格。

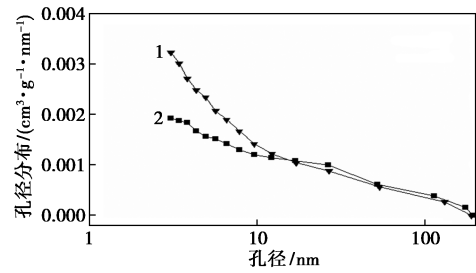
2.3 比表面积分析

NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 复合材料的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布如图 5 所示, 其孔结构参数如表 1 所示。

从图 5(a) 中可以看出, 依据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 吸附等温线分类法可以判定, 2 种材料的 N₂ 吸附-脱附曲线均为 IV 型等温线^[20]。在 p/p_0 为 0.4~1.0 范围内具有明显的迟滞回线, 表



1—NiVP-PBA/g-C₃N₄; 2—NiV-PBA/g-C₃N₄
(a) N₂ 吸附-脱附曲线



1—NiVP-PBA/g-C₃N₄; 2—NiV-PBA/g-C₃N₄
(b) 孔径分布

图 5 NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 复合材料的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布

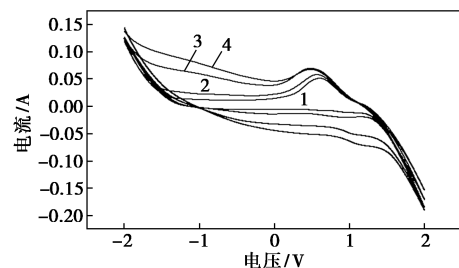
表 1 NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 复合材料的比表面积、孔径大小以及孔体积

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm	$V_{\text{total}}/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
NiV-PBA/g-C ₃ N ₄	15.31	2.54	0.097
NiVP-PBA/g-C ₃ N ₄	23.43	1.62	0.095

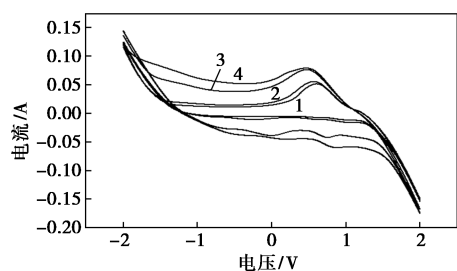
明复合材料具有明显的介孔和大孔结构, 且孔隙结构不规整。从图 5(b) 中可以看出, NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 复合材料的孔径主要集中在 2~4 nm 范围内, 这与 N₂ 吸附-脱附曲线所显示的结果一致, 也进一步证明 2 种材料均存在大量介孔。与 NiV-PBA/g-C₃N₄ 材料相比, NiVP-PBA/g-C₃N₄ 的介孔数量明显增多, 这些介孔将有助于降低离子在材料内部的扩散阻力, 大孔则可作为离子缓冲储层^[21-22]。从表 1 中可以看出, 通过 BET 方法确定的 NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 复合材料的比表面积分别为 15.31 m²/g 和 23.43 m²/g, 经磷化后的 NiV-PBA/g-C₃N₄ 比表面积增加, 印证了磷化后复合材料表面出现缺陷, 可增大表面积。

2.4 循环伏安特性分析

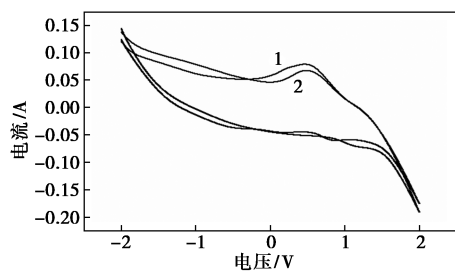
NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极的 CV 曲线及比电容值如图 6 所示。



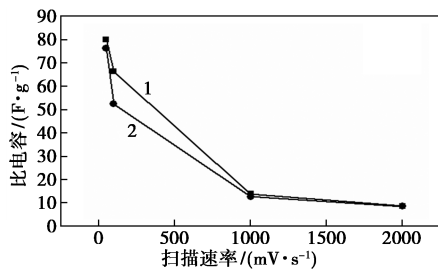
1—50 mV/s; 2—100 mV/s; 3—1 000 mV/s; 4—2 000 mV/s
(a) NiV-PBA/g-C₃N₄ 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线



1—50 mV/s; 2—100 mV/s; 3—1 000 mV/s; 4—2 000 mV/s
(b) NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线



1—NiVP-PBA/g-C₃N₄; 2—NiV-PBA/g-C₃N₄
(c) 2 000 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线



1—NiVP-PBA/g-C₃N₄; 2—NiV-PBA/g-C₃N₄
(d) 不同扫描速率下的比电容值

图 6 NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极的 CV 曲线及比电容值

从图 6(a) 和图 6(b) 中可以看出, 2 种样品均呈现两对氧化还原峰, 分别对应于镍离子和钒离子的氧化还原反应, 属于典型的赝电容行为。Na⁺ 的嵌入和脱嵌反应涉及 2 个单独的氧化还原过程, Ni³⁺/Ni²⁺ 偶和 V⁵⁺/V⁴⁺ 偶都具有电化学活性。从图 6(c) 中可以看出, NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极的 CV 曲线所围成的面积大于 NiV-PBA/g-C₃N₄ 电极, 并且其 CV 曲线上的氧化还原峰比 NiV-PBA/g-C₃N₄ 电极更加明显, 说明 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 具有更优异的电化学性能, 这从侧面表明复合物的磷化过程可以很好地改善 NiV-PBA/g-C₃N₄ 的导电性, 使其氧化还原反应活性增强^[23]。根据公式(1) 计算不同扫描速率下材料的比电容值, 如图 6(d) 所示。从图 6(d) 中可以看出, 随着扫描速率的增加, NiVP-PBA/g-C₃N₄ 的比电容量在任意选择的扫描速率下总是高于 NiV-PBA/g-C₃N₄, 可见 NiVP-PBA/g-C₃N₄

具有更优异的电容特性。

2.5 CDI 脱盐实验

NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极在不同条件下的脱盐性能对比结果如表 2 所示。

表 2 NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极在不同条件下的脱盐量对比

条件	NiV-PBA/ g-C ₃ N ₄ / (mg·g ⁻¹)	NiVP-PBA/ g-C ₃ N ₄ / (mg·g ⁻¹)	
	初始 NaCl 质量 浓度/(mg·L ⁻¹)		
电压为 1.2 V	200	8.07	
	400	9.87	
	600	11.04	
电压/V			
	初始 NaCl 质量浓度 为 600(mg·L ⁻¹)	0.6	1.58
		0.8	3.86
		1.0	6.62
	1.2	11.04	

从表 2 中可以看出, 在 1.2 V 的工作电压下, 初始 NaCl 质量浓度分别为 200、400 mg/L 和 600 mg/L 时, 通过式(2) 得出 NiV-PBA/g-C₃N₄ 的脱盐量分别为 8.07、9.87 mg/g 和 11.04 mg/g, NiVP-PBA/g-C₃N₄ 的脱盐量分别为 23.19、40.17 mg/g 和 77.63 mg/g。NiVP-PBA/g-C₃N₄ 具有更优异的脱盐能力, 与电化学测试的验证结果相一致, 磷化物的生成对氧化还原活性的促进作用及活性点位的充分暴露, 潜在地提高了 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 的 CDI 脱盐性能。并且随着初始质量浓度的增加, 2 种电极材料的脱盐能力都随之提高, 较高的离子浓度表明溶液的欧姆损失较低, 导致电极之间的有效电压较高, 随之电极脱盐能力增加^[24]。通过施加不同电压(0.6、0.8、1.0 V 和 1.2 V), 在初始 NaCl 质量浓度为 600 mg/L 的条件下, 对 NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 复合电极进行 CDI 脱盐性能考察。NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极的脱盐量仍然高于 NiV-PBA/g-C₃N₄ 电极。此外, 2 种样品的脱盐量随着工作电压的上升而呈现出持续的增长, 这是因为较高电压下的强静电作用导致较高的脱盐量。

脱盐速率是 CDI 操作中另外一个重要影响参数。NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 在 1.2 V 的测试电压下的 Ragone 图和瞬时脱盐速率曲线如图 7 所示。

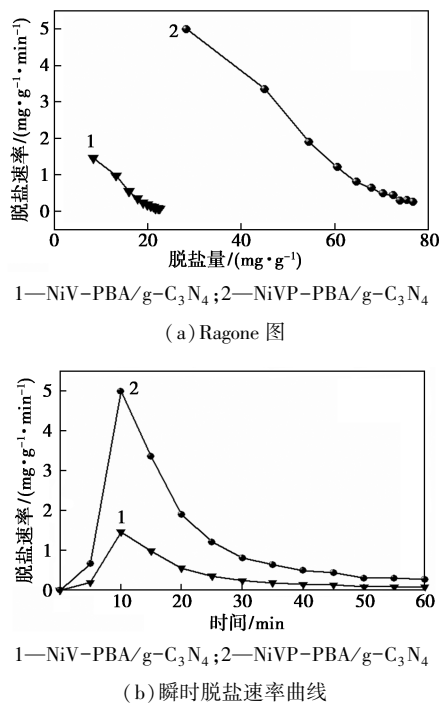


图7 NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 的 Ragone 图和瞬时脱盐速率曲线

从图7(a)中可以看出, NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极处于图形的右上角区域, 表明 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极具有更高的脱盐速率与脱盐量, 这与上文分析相一致。从图7(b)中可以看出, 随着时间的变化, 脱盐速率先上升再下降, 这是因为随着时间的增加, NiVP-PBA 材料与 Na⁺ 反应完全, 即表现为活性点位减少且静电斥力增加。NiV-PBA/g-C₃N₄ 和 NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极的最大瞬时脱盐速率分别为 1.46 mg/(g·min) 和 4.99 mg/(g·min), NiVP-PBA/g-C₃N₄ 表现出更好的脱盐能力和速率。

3 结论

(1) NiVP-PBA/g-C₃N₄ 复合材料具有独特的中空核壳立方体结构, 低温磷化过程使其介孔含量丰富、比表面积更大, 提供了充分的电化学活性位点。

(2) NiVP-PBA/g-C₃N₄ 电极具有更好的电化学性能, 表现出显著的赝电容特性, 具有 80.09 F/g 的较高比电容, 表明磷化过程改善了材料的导电性, 使其氧化还原反应活性增强。

(3) 在操作电压为 1.2 V、初始 NaCl 质量浓度为 600 mg/L 的 CDI 脱盐测试中, NiVP-PBA/g-C₃N₄ 的脱盐量达 77.63 mg/g, 最大瞬时脱盐速率达 4.99 mg/(g·min), 证明该材料作为 CDI 电极材料具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Joseph N, Ryu D, Malano H M, *et al.* A review of the assessment of sustainable water use at continental-to-global scale [J]. *Sustainable Water Resources Management*, 2020, 6(2): 18-37.
- [2] Askari IB, Ameri M. A techno-economic review of multi effect desalination systems integrated with different solar thermal sources [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 185: 116323.
- [3] Wei X, Li X, Lv C, *et al.* Hierarchically yolk-shell porous carbon sphere as an electrode material for high-performance capacitive deionization [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 354: 136590.
- [4] Song X, Fang D, Huo S, *et al.* 3D-ordered honeycomb-like nitrogen-doped micro-mesoporous carbon for brackish water desalination using capacitive deionization [J]. *Environmental Science-Nano*, 2021, 8(8): 2191-2203.
- [5] Zhang B, Boretti A, Castelletto S. Mxene pseudocapacitive electrode material for capacitive deionization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134959.
- [6] Xing W, Liang J, Tang W, *et al.* Versatile applications of capacitive deionization (CDI)-based technologies [J]. *Desalination*, 2020, 482: 114390.
- [7] Srimuk P, Su X, Yoon J, *et al.* Charge-transfer materials for electrochemical water desalination, ion separation and the recovery of elements [J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(7): 517-538.
- [8] Li C P, Wu Y Q, Zhang F Y, *et al.* Capacitive deionization of NaCl solution with hierarchical porous carbon materials derived from Mg-MOFs [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277: 119618.
- [9] Mao Y, Chen Y, Qin J, *et al.* Capacitance controlled, hierarchical porous 3D ultra-thin carbon networks reinforced prussian blue for high performance na-ion battery cathode [J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 192-201.
- [10] Li W J, Chou S L, Wang J Z, *et al.* Multifunctional conducting polymer coated Na_{1+x}MnFe(CN)₆ cathode for sodium-ion batteries with superior performance via a facile and one-step chemistry approach [J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 200-207.
- [11] Vafakhah S, Guo L, Sriramulu D, *et al.* Efficient sodium-ion intercalation into the freestanding prussian blue/graphene aerogel anode in a hybrid capacitive deionization system [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(6): 5989-5998.
- [12] Gong A, Zhao Y, He M, *et al.* High-performance desalination of three-dimensional nitrogen-doped carbon framework reinforced prussian blue in capacitive deionization [J]. *Desalination*, 2021, 505: 114997.
- [13] 于静. 金属硫/磷化物二维材料的制备与光/电催化分解水性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [14] Kjeldgaard S, Dugulan I, Mamakhel A, *et al.* Strategies for synthesis of prussian blue analogues [J]. *Royal Society Open Science*, 2021, 8(1): 201779.
- [15] Lumley M A, Nam D H, Choi K S. Elucidating structure-composition-property relationships of Ni-based prussian blue analogues for electrochemical seawater desalination [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(32): 36014-36025.

(下转第 156 页)

还原峰则对应 2 个放电平台,材料 CV 图谱的 2 对峰的强度与首圈充放电曲线吻合,表现出了较高的可逆性。

测试数据表明,在铁离子的作用下,材料中的钴离子被铁离子部分替代,且结晶水和空位缺陷被改善,这使得材料的储钠能力进一步增强,比容量得到提高,但在大电流密度的作用下材料的空间结构依旧容易坍塌。而材料结构的改变对性能的具体影响还有待进一步的深入研究。

3 结论

在控制温度和添加剂的条件下,通过共沉淀法对钴基普鲁士蓝钠离子正极材料进行铁离子掺杂,成功制备出 Co-PBA 与 Co/Fe-PBA 2 种正极材料,并通过物相分析和电化学表征,对比了铁离子掺杂对钴基普鲁士蓝钠离子电池正极材料的影响。结果表明,钴基普鲁士蓝正极材料在铁离子的作用下其电化学性能有了较大提高。在 0.1 C 电流密度下,初始比容量由 125.3 mAh/g 上升到 164.6 mAh/g,达到理论容量的 96.8%。100 圈充放电循环后,仍保持 83.1 mAh/g 的高容量。在 5 C 电流密度的充放电测试下,比容量由 28.3 mAh/g 上升到 47.8 mAh/g。铁离子的掺杂不仅使得材料储钠性能得到了较大提升,同时电池的循环性和稳定性也被改善。这为今后普鲁士蓝类材料作为钠离子电池正极材料的研究提供了参考。

参考文献

- [1] Yang Z G, Zhang J L, Lu X C, *et al.* Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3577-3613.
 [2] Wang Y X, Liu B, Li Q Y, *et al.* Lithium and lithium ion batteries

(上接第 151 页)

- [16] Singh K, Li G, Lee J, *et al.* Divalent ion selectivity in capacitive deionization with vanadium hexacyanoferrate: Experiments and quantum-chemical computations [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(41): 2105203.
 [17] 后小毅. 钴基双金属氧化物材料的制备及其储锂性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2019.
 [18] 杨西荣, 田倩炆, 刘晓燕, 等. 热处理对化学镀 Ni-W-P 镀层组织与性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2022, 43(6): 147-153.
 [19] Duan J, Chen S, Jaroniec M, *et al.* Porous C₃N₄ nanolayers@N-graphene films as catalyst electrodes for highly efficient hydrogen evolution[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(1): 931-940.
 [20] Zhao X Y, Huang S S, Cao J P, *et al.* Hypercoal-derived porous carbons with alkaline hydroxides and carbonate activation for electric double-layer capacitors [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 125: 251-257.

for applications in microelectronic devices: A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 286: 330-345.

- [3] Kim D M, Kim Y J, Arumugam D, *et al.* Co-intercalation of Mg⁽²⁺⁾ and Na⁽⁺⁾ in Na_(0.69)Fe₂(CN)₆ as a high-voltage cathode for magnesium batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(13): 8554-8560.
 [4] 董伟, 杨绍斌, 梁冰, 等. 热还原氧化石墨的可逆储钠性能[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(5): 619-624.
 [5] Ma D, Zhang L L, Li T, *et al.* Enhanced electrochemical performance of carbon and aluminum oxide co-coated Na₃V₂(PO₄)₂F₃ cathode material for sodium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 1441-1449.
 [6] Du P, Qi X G, Liu L L, *et al.* Recent development on cathode and anode materials for sodium-ion batteries [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(4): 479-498.
 [7] Lu Y H, Wang L, Cheng J G, *et al.* Prussian blue: A new framework of electrode materials for sodium batteries [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2012, 48(52): 6544-6546.
 [8] Behrooz M, Shaghayegh S M, Magshid E, *et al.* Cycling degradation and safety issues in sodium-ion batteries: Promises of electrolyte additives [J]. *Journal of Electro Analytical Chemistry*, 2021, 895: 115505.
 [9] Jo I H, Lee S M, Kim H S, *et al.* Electrochemical properties of Na_xMnFe(CN)₆·zH₂O synthesized in a Taylor-Couette reactor as a Na-ion battery cathode material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 590-596.
 [10] Xie M, Xu M H, Huang Y X, *et al.* Na₂Ni_xCo_{1-x}Fe(CN)₆: A class of prussian blue analogs with transition metal elements as cathode materials for sodium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 59: 91-94.
 [11] Wu X Y, Wu C H, Wei C X, *et al.* Highly crystallized Na₂CoFe(CN)₆ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5393-5399.
 [12] 龚纯. 三维石墨烯复合普鲁士蓝材料的简易水热法合成及储钠性能(英文) [J]. *石油学报(石油加工)*, 2018, 34(4): 843-848.
 [13] 龙宜有, 王捷, 赵丽娜, 等. 络合剂对铁基普鲁士蓝结构及储钠性能的影响 [J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(1): 57-64. ■
 [21] Huang G, Geng Q, Kang W, *et al.* Hierarchical porous carbon with optimized mesopore structure and nitrogen doping for supercapacitor electrodes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 288: 109576.
 [22] Divya M L, Natarajan S, Lee Y S, *et al.* Biomass-derived carbon: A value-added journey towards constructing high-energy supercapacitors in an asymmetric fashion [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(19): 4353-4382.
 [23] Du W, Wei S, Zhou K, *et al.* One-step synthesis and graphene-modification to achieve nickel phosphide nanoparticles with electrochemical properties suitable for supercapacitors [J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 61: 333-339.
 [24] Zhao Y, Wang Y, Wang R, *et al.* Performance comparison and energy consumption analysis of capacitive deionization and membrane capacitive deionization processes [J]. *Desalination*, 2013, 324: 127-133. ■