

大米淀粉硬碳负极材料的制备 及其电化学性能研究

王磊^{1,2,4,5} 胡鹏飞^{3*} 乔永民^{4,5} 谢秋生^{4,5} 刘萍^{4,5}

(1.浙江大学化学系,杭州 310027;2.中国科学院新疆理化技术研究所,乌鲁木齐 830011;
3.微结构重点实验室,上海大学,上海 200444;4.上海杉杉科技有限公司,上海 201209;
5.宁波杉杉新材料科技有限公司,宁波 315177)

摘 要 以大米淀粉为原料,氯化铵为脱水催化剂,经一步程序加热得到大米淀粉硬碳,并制得大米淀粉硬碳负极材料。实验结果表明,大米淀粉硬碳的可逆和不可逆比容量随碳化温度升高而降低,1050℃碳化的样品首次库伦效率最高达到 75.5%,0.1C 首次充电比容量和放电比容量分别为 656mAh/g 和 495.6mAh/g;0.1C、1C 循环充放电时,第 50 次循环的比容量分别是第 1 次放电比容量的 91.96%和 85.48%。大米淀粉硬碳负极材料成本低廉、制备过程环境友好,有望在锂离子电池领域得到应用。

关键词 锂离子电池,淀粉,硬碳,电化学性能

Preparation and electrochemical performance of rice starch hard carbon cathode material

Wang Lei^{1,2,4,5} Hu Pengfei³ Qiao Yongmin^{4,5} Xie Qiusheng^{4,5} Liu Ping^{4,5}

(1.Department of Chemistry,Zhejiang University, Hangzhou 310027;
2.Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry,Chinese Academy of Sciences,
Urumqi 830011;3.Laboratory for Microstructures,Shanghai University,Shanghai 200444;
4.Shanghai Shanshan Tech.Co.,Ltd.,Shanghai 201209;
5.Ningbo Shanshan New Material Science & Technology Co.,Ltd.,Ningbo 3151771)

Abstract With rice starch as the starting material and ammonium chloride as the dehydration catalyst, rice starch hard carbon (RSHC) was prepared by one-step programmed heating process. The micro-structure and morphology of prepared RSHC samples were characterized respectively. The electrochemical performance analysis indicated that the reversible and irreversible specific capacities of prepared RSHCs decreased as carbonization temperatures increased. The carbonized material had the highest initial efficiency (75.5%) at 1050℃ (HC-1050). The initial charge/discharge capacities of HC-1050 were 656mAh/g and 495.6mAh/g at 0.1C. After 50 charge-discharge cycles at the rate of 0.1C and 1C, 91.96% and 85.48% of initial discharge capacity can be still reached, respectively. Rice starch hard carbon cathode material may be applied to the lithium-ion battery field due to the environmental friendliness of preparation process and the low cost of raw materials.

Key words Li-ionic battery, starch, hard carbon, electrochemical property

负极是决定锂离子电池综合性能的重要因素之一,锂离子电池常用的负极材料包括碳基、硅基和过渡金属氧化物等^[1-2]。石墨负极存在以下问题^[3-4]:(1)电位平台与金属锂的电位接近,易析出锂(Li)枝晶而引起短路;(2)固体电解质界面膜(SEI)不稳

定,易发生 Li⁺与有机溶剂共同嵌入石墨层,导致石墨剥离与粉化;(3)石墨层易剥离和粉化;(4)石墨与有机溶剂发生放热反应,易产生可燃气体,电池易燃烧;(5)Li⁺扩散系数小,难快速充电。硬碳(Hard Carbon)是指难石墨化的无定形碳^[5]。硬碳的结晶

基金项目:国家自然科学基金(61504168);中国博士后科学基金第 56 批面上项目(2014M561754);乌鲁木齐市科技计划项目(P151010005)

作者简介:王磊(1983-),男,博士后,主要研究方向为储能材料。

联系人:胡鹏飞(1970-),男,博士,硕导,主要研究方向为纳米功能材料微结构设计。

分散,结构稳定,锂离子容易脱嵌,便于增加电池的输出功率,且充放电循环寿命长,安全性能好,因此非常适合大功率动力锂离子电池。

碳材料主要生产原料为煤、沥青和石油焦等矿物能源和合成高分子化合物^[6-7]。近年来,由于矿物资源的短缺以及高分子化合物合成过程中对环境造成的巨大危害,使传统碳材料和碳制品的发展和应用受到了限制。生物质资源含有丰富的碳元素,且具有可再生、低污染以及分布广泛等特点。以生物质资源开发研制新型碳材料将能缓解由于化石资源的枯竭而带来的工业和民用材料的短缺问题,保持生态循环的良性发展,最大程度的降低了各种碳材料的生产成本,加快推进新型碳材料的推广应用^[8]。

与其它生物质碳原料相比,淀粉制备碳材料具有不可比拟的优点。淀粉是绿色植物进行光合作用的最终产物,存在于大多数高等植物的叶、茎、根、果实和花粉等器官中,资源来源广泛、价格低廉、可再生和不枯竭,是自然界产量最大的产品之一^[9]。淀粉具有生物可降解性,且与矿物能源、高分子化合物相比,对环境几乎无污染。近年来,在锂离子电池和超级电容器领域都有淀粉基碳材料的相关报道。Li 等^[10]以马铃薯淀粉为原料得到硬碳微球,1000℃下碳化首次放电容量达到 531mAh/g,首次效率为 73%,马铃薯淀粉硬碳体具有良好的倍率、循环性能。Zhao 等^[11]以玉米淀粉为原料,通过不同的工艺制备了硬碳微球,并使用氢氧化钾(KOH)或 TiO₂ 进行活化,研究其超级电容特性。Wang 等^[12]以变性玉米淀粉为前驱体制备多孔碳用于超级电容器,并进一步以多孔碳为模版成功制得多孔中空碳微球。但是,淀粉基硬碳存在碳化时稳定化过程耗时较长,放大原料规模时淀粉极易膨胀交联,电化学性能有待进一步提高等问题^[13]。

与薯类淀粉相比,大米淀粉具有粒径小、颗粒均匀、结构致密、灰分含量和磷含量少等优点。实验中发现大量大米淀粉制备硬碳时容易板结或发泡,难以规模化加工。本研究借鉴粘胶基碳纤维及超级电容器用淀粉基活性碳的制备工艺^[11],采用氯化铵为淀粉预碳化脱水催化剂取得了良好的稳定化效果,避免了大量大米淀粉在碳化时的发泡现象,该工艺方案已得到千克级放大验证^[14]。通过一步程序热处理工艺得到大米淀粉硬碳材料,并对其结构及其电化学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

大米淀粉(食品级),江西金农生物科技有限公司;氯化铵(化学纯),上海晶纯生化科技股份有限公司。

1.2 大米淀粉硬碳负极材料的制备

取 100g 大米淀粉与 10g 氯化铵固相均匀混合后装填到石墨坩埚中,在惰性气氛下,由室温升温到 200℃,对样品进行 2h 恒温预碳化处理,随后以 1℃/min 的升温速率升温至 850~1250℃,保温 2h 进行碳化处理,随后自然降温到室温。根据 5 个不同的碳化温度 850、950、1050、1150 和 1250℃分别命名最终样品为 HC-850、HC-950、HC-1050、HC-1150 和 HC-1250。

1.3 电极制备

将制得的大米淀粉硬碳、粘结剂(PVDF)和导电炭黑(Super P)以 8:1:1 的质量配合比混合均匀,加入适当量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)调节浆料的黏度到合适的范围。将制得的浆料在铜箔上涂制电极,置于真空烘箱中 120℃烘干 12h 后,在充有高纯氩气的手套箱中以金属锂片为对电极,采用 Celgard 2400 隔膜和 1mol/L 六氟磷酸锂(LiPF₆):EC:DEC 体积配合比为 1:1:1 的电解液,组成双电极扣式 2025 模拟电池。

1.4 样品测试

采用热重-差热分析仪(TG8210 型,日本 Rigaku Thermo Plus 公司)对样品进行测试。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,Cu 靶 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 。采用扫描电子显微镜(SEM, Supra55VP 型,德国蔡司公司)对样品进行测试。采用高倍透射电子显微镜(HR-TEM, JEM-2010 型,日本 JEOL 公司)对样品进行测试。

采用多通道电池测试系统(BTS-51 型,深圳新威公司)对样品进行恒电流充放电测试,在室温下,电压窗口为 0~2V。评价淀粉硬碳负极材料的首次比容量、首次库伦效率和循环特性等电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 大米淀粉硬碳负极材料热重-差热分析

大米淀粉的热重-差热曲线见图 1。从图可以看出,样品在 200~800℃失重明显,失重率为

58.3%，800℃以上失重速率减慢，加热到 1300℃时样品失重率为 62.1%；从图中差热曲线可以看到 190℃和 233℃有 2 个吸热峰，分别对应氯化铵的分解和淀粉在氯化铵分解的酸性成分催化下羟基分子内脱水的反应；从室温到 240℃，样品失重率为 20.75%，对应大米淀粉预碳化过程；240~800℃对应预碳化淀粉进一步分解生成 H₂O、CO、CO₂ 等气体及碳质产物的过程。确定选择 850~1250℃研究碳化温度对大米淀粉基硬碳结构和性能的影响。

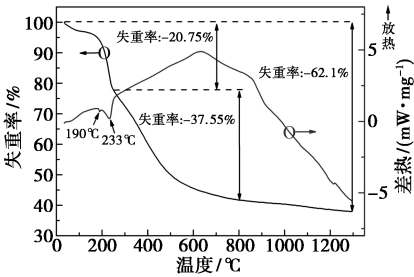


图 1 大米淀粉的热重-差热曲线图

2.2 SEM 分析

大米淀粉原料(a)、HC1050(b)的 SEM 图见图 2。从图可以看出,HC1050 和 大米淀粉原料对比由于高温脱水,体积收缩了 40%~50%,但保留了大米淀粉颗粒的形貌,颗粒为近球形多面体,粒径 2~5μm。这种“形貌保持”的机制,归因于在氯化铵热分解脱水催化下,淀粉脱水重新排列,最终形成的碳质残渣,抑制了淀粉糖苷键热断裂,转化为焦油的副反应,有效地避免淀粉颗粒内部结晶区发生熔融、软化变形,使硬碳产物完整保留了大米淀粉原始形貌。为了避免直接碳化而造成淀粉颗粒的发泡和融并现象,淀粉通常需要 60h 的预碳化(稳定化)过程^[10],采用无机铵盐类脱水催化剂后预碳化过程缩短到 2h,并得到较好的碳化效果。

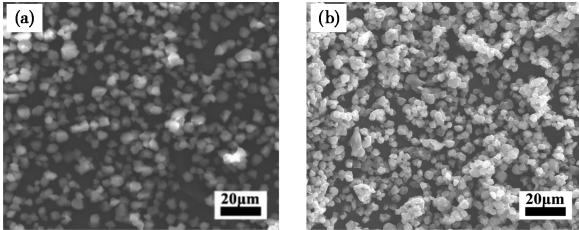


图 2 大米淀粉(a)、HC1050(b)的 SEM 图

2.3 XRD 分析

不同温度制得的大米淀粉硬碳的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出,在 2θ 的值约 23°和 43°时有两个明显的宽峰,这对应于无定形碳独特的两个衍射峰,分别对应为(002)面和(100)面。

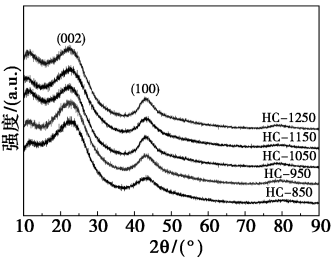


图 3 不同温度制得的大米淀粉硬碳的 XRD 谱图

大米淀粉硬碳样品的 X 射线衍射参数见表 1。从表 1 可知,随着碳化温度的升高,大米淀粉硬碳样品 d₍₀₀₂₎ 的值逐渐变小,由 3.8776nm 降至 3.8110nm; 2θ 值逐渐变大,由 22.956° 升至 23.322°。这说明大米淀粉基硬碳材料随着温度的升高,(002)晶面的层间距的逐渐减小,部分硬碳结构随着温度的升高向石墨结构转化。

表 1 大米淀粉硬碳样品的 X 射线衍射参数表

样品	d ₍₀₀₂₎ /nm	2θ/(°)
HC-850	3.8776	22.956
HC-950	3.3855	23.051
HC-1050	3.3844	23.119
HC-1150	3.8329	23.187
HC-1250	3.8110	23.322

2.4 HR-TEM 分析

HC-850(a)、HC-1050(b)和 HC-1250(c)的 HR-TEM 图见图 4。从图可以看出,HC-850、HC-1050 和 HC-1250 的结构均呈现为高度无序,在 TEM 明暗场相中黑色线条代表了垂直于图面的碳六角网面。从图 4(a)可以看出,850℃碳化的 HC-850 的碳六角网面的直径非常小,只有 1~2nm,且其排列非常无序,碳六角网面的堆积层数也只是一到两层。这种排列方式,导致结构中存在许多孔径很小的纳米微孔,且孔道结构复杂,孔道之间的连通性较差。从图 4(b)可以看出,1050℃碳化的 HC-1050,与 850℃碳化的 HC-850 相比,碳六角网面直径明显增大,网面的近似平行堆积层数也明显增加,多数以三到四层堆积,HC-1050 的取向性变好。从图 4(c)可以看出,1250℃碳化的 HC-1250,其结构中碳六角网面的直径进一步增大,约 5nm,且堆积层数也有所增加,多为五到六层堆积排列。随着碳化温度的升高,样品平行堆叠层数增多,石墨微晶尺寸逐渐增大,纳米微孔减少,有序性逐渐变好。

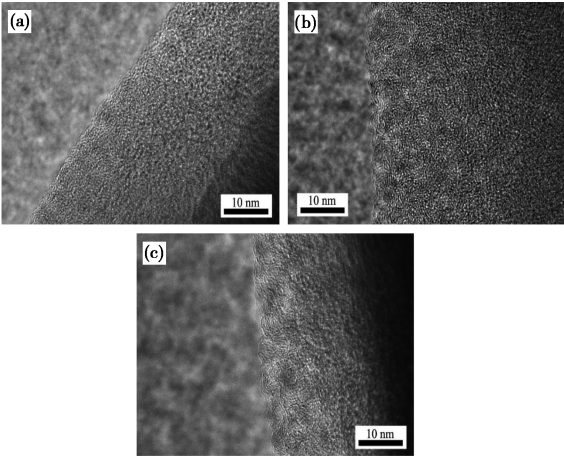


图 4 HC-850(a)、HC-1050(b)和 HC-1250(c)的 HR-TEM 图

2.5 大米淀粉硬碳负极材料电化学性能分析

大米淀粉硬碳负极材料 0.1C 首次充放电曲线对比见图 5。从图可以看出,随着碳化温度的升高,大米淀粉硬碳负极材料放电比容量(可逆比容量)呈降低趋势,HC-850、HC-950、HC-1050、HC-1150 和 HC-1250 的放电比容量分别是 654.7、580.5、495.6、360.1 和 257.6mAh/g。

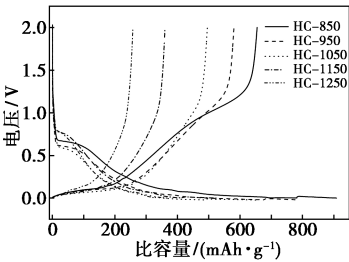


图 5 大米淀粉硬碳负极材料 0.1C 首次充放电曲线对比图

不同温度制得的大米淀粉硬碳的充放电比容量和库伦效率见表 2。从表 2 可知,HC-1050 具有最高的首次库伦效率达到 75.5%。5 组样品的首次充放电曲线中,均存在 1 个 0.7V 左右充电平台,这对应首次充放电过程中 SEI 的形成。SEI 具有能通过锂离子和不能过电子的特性,形成后可以有效阻止电解液与电极的进一步还原分解,是锂离子电池循环性和安全性能上的重要保证,也是造成锂离子电池不可逆容量的主要原因。在 0.7V 左右的充电平台中,平台越宽意味着消耗了更多的锂离子用于形成 SEI。随着碳化温度的升高,硬碳材料结构的有序性得到了提高,具有更少的缺陷,有利于锂离子的可逆脱嵌,同时无序结构中可以储锂的纳米微孔减少也导致充放电比容量降低。

表 2 不同温度制得的大米淀粉硬碳的充放电比容量和库伦效率

样品	充电比容量/ (mAh·g ⁻¹)	放电比容量/ (mAh·g ⁻¹)	不可逆比容量/ (mAh·g ⁻¹)	库伦 效率/%
HC-850	908.4	654.7	253.7	72.1
HC-950	797.4	580.5	216.9	72.8
HC-1050	656.0	495.6	160.4	75.5
HC-1150	531.6	360.1	171.5	67.7
HC-1250	368.1	257.6	110.5	70.0

HC1050 在 0.1C、1C 充放电循环 50 次的曲线见图 6。从图可以看出,在 0.1C、1C 放电时,第 50 次循环的比容量分别是第 1 次放电比容量的 91.96%和 85.48%,比容量的衰减主要发生在前 6 次循环,6 次循环以后比容量基本趋于稳定。

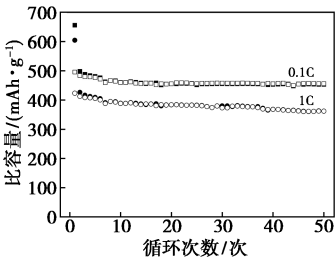


图 6 HC1050 在 0.1C、1C 充放电循环 50 次的曲线图

3 结论

以大米淀粉为原料,氯化铵为脱水催化剂,经一步程序加热得到大米淀粉硬碳。通过 XRD、SEM、HR-TEM 研究大米淀粉硬碳的微观结构及形貌。大米淀粉硬碳保留了大米淀粉颗粒的形貌,颗粒为近球形多面体,粒径 2~5μm。随着碳化温度的升高,大米淀粉硬碳网面层间距减小,微孔的数目减少,可逆和不可逆比容量都呈降低趋势。碳化温度为 1050℃得到的样品具有最高的首次库伦效率(75.5%)。大米淀粉硬碳原料成本低廉、制备过程环境友好,推进淀粉基硬碳在商业化锂离子电池负极材料中的应用,将有利于解决化石原料制备碳负极材料所产生的环境污染问题。

参考文献

[1] Kim S J, Kim M C, Han S B, et al. 3D flexible Si based-composite (Si@Si₃N₄)/CNF electrode with enhanced cyclability and high rate capability for lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2016, 27: 545-553.

[2] Liu R, Su W, He P, et al. Synthesis of SnO₂/Sn hybrid hollow spheres as high performance anode materials for lithium ion battery[J]. J Alloy Compd, 2016, 688(Part B): 908-913.