

基于稻谷壳的多孔生物质碳锂离子电池负极材料的制备及性能研究

肖 钰 刘慕函 廖丽霞 段碧云 付立行 范耀强 苗林琨 方 涛*

(东北林业大学理学院, 哈尔滨 150040)

摘 要 以废弃的稻谷壳为原料, 基于酸解-水热碳化-刻蚀法制备了无定形多孔碳材料, 采用 X 射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱(Raman)和扫描电子显微镜(SEM)表征了材料结构及形貌, 并结合恒流充放电技术测试了材料的电化学性能。结果表明, 获得的无定形碳材料呈现出多孔结构, 碳电极的首次可逆容量为 171.6mAh/g, 经历 30 次循环后依然能保持 146.7mAh/g 的可逆容量, 比未刻蚀碳电极容量(96.3mAh/g)高 52%。刻蚀碳电极表现出优异的循环稳定性, 缘于碳材料的多孔结构, 可加快锂离子在本体材料和电极/电解液界面间的传输。

关键词 生物质碳材料, 负极, 锂离子电池

Preparation and performance of porous biomass carbon cathode material based on rice hull for lithium-ion battery

Xiao Yu Liu Muhan Liao Lixia Duan Biyun Fu Lixing Fan Yaoqiang
Miao Linkun Fang Tao

(Science College, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract The amorphous porous carbon materials from rice hull were prepared by acid hydrolysis-hydrothermal carbonization-etching method. The structure and morphology of the material were characterized by X-Ray Diffractometer(XRD), raman spectrum (Raman) and scanning electron microscope (SEM). The electrochemical performance was investigated by constant current charge/discharge technique. The results shown that the higher initial specific capacity of 171.6mAh/g can be obtained and the reversible capacity of 146.7mAh/g still be retained after 30 cycles, which was about 52% higher than the untreated electrode (96.3mAh/g). The etched electrode exhibited superior cycling behavior, and it was ascribing to the porous structure, accelerating the transfer of lithium ion in the bulk material and electrode/electrolyte interface.

Key words biomass carbon material, cathode, lithium-ion battery

锂离子电池具有高能量功率密度、优异的循环性能、无记忆性等优点, 广泛用于各种便携式移动设备。传统的石墨类碳负极材料理论比容量仅为 372mAh/g, 无法满足高容量锂离子电池的要求。随着化石类资源的短缺以及环境污染的加剧, 生物质材料作为一种新兴的可再生资源开始被关注。研究表明, 无定形碳的嵌锂容量可达 700mAh/g^[1], 远高于石墨的理论容量。因此以可循环再生的生物质为原料制备的无定形碳材料可为锂离子电池应用提

供更为广阔的前景。

研究者们将各种各样的生物质碳材料, 例如富含纤维素、半纤维素和木质素的小麦秸秆^[2]、花生壳^[3]和柚子皮^[4]等作为碳源, 制备成锂离子电池碳电极材料, 具有一定的脱嵌锂容量。Fey 课题组^[5]采用稻谷壳作为碳源, 使用不同浓度的强酸和强碱处理样品, 制备裂解碳。使用 0.3mol/L NaOH 处理后的碳材料, 制备成的锂离子电池负极材料, 最高嵌锂和脱锂容量分别为 819mAh/g 和 463mAh/g。

基金项目: 国家青年自然科学基金项目(51602046); 中央高校基本科研业务费项目资助(2572018BC30); 东北林业大学生创新项目资助(KY2017005)

作者简介: 肖钰(1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米材料的制备及电化学性能研究。

联系人: 方涛(1979-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事纳米材料的制备及光电性能研究。

制备成多孔结构,可以增大材料比表面积,提高电极性能,基于强碱的化学活化法是最常用的一种方法,然而孔径及材料形状难以调控,此外实验试剂对反应装置的腐蚀性也较强。

水热碳化法也是生物质材料常用的一种碳化方法,实验采用温度较为温和,一般为 180~250℃,且采用水作为媒介,制备得到的碳材料孔径及形态也便于调控,且形成的碳材料表面有许多官能团,能够用于许多领域。此外,在不改变材料形态的基础上,可以采用热处理的方式提高碳材料的导电性能。

稻谷是我国最主要的粮食作物之一,产量约占全国粮食总产量的一半。稻壳作为稻谷加工的主要副产品之一,约占稻谷质量的 20%。目前一般作为畜牧饲料填充物,家畜厩的铺垫积肥。谷壳中含有大量的碳水化合物,主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,是制备无定形碳材料的较好原料。目前不少研究者们以此为原料制备电极应用在超级电容器、钠离子电池或直接甲醇燃料电池中^[6-8]。北京中科院化学研究所的 Zhang 等^[9]以其为原料制备硅/氮掺杂的碳/纳米管的纳微分级结构球,用作锂离子电池负极材料,经历 100 次循环后依然能保持 1031mAh/g 的可逆容量。

本研究以废弃稻壳为原料,采用酸解-水热碳化-刻蚀法制备了无定形多孔碳材料,并以其为原料制备电极,探究了多孔生物质碳材料的储锂性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

甲酸(分析纯),洛阳市化学试剂厂;氟化氢铵(分析纯),天津市化学试剂厂;乙炔黑、聚偏氟乙烯、*N*-甲基吡咯烷酮均为分析纯,国药化学试剂有限公司;六氟磷酸锂、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)均为分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;稻谷壳,哈尔滨阿城农田。恒温磁力搅拌器(DF 101-S),巩义市予华仪器责任有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;手套箱(Universal 1220),上海米开罗那机电技术有限公司;扣式电池切片机(MSK-T10),沈阳科晶自动化有限公司;小型液压纽扣电池封装器(MSK-110 型),沈阳科晶自动化有限公司;X 射线衍射仪(XRD,Rigaku/D/Max-3B 型),日本 Rigaku 公司;激光显微共聚焦拉曼光谱仪(Raman,Invia 010410 型),英国雷尼绍公司;扫描电子显微镜(SEM,Helios Nanolab 600i 型),美国 FEI 公司;电池测试

系统(BTS-510A,5v5mA),深圳 Neware 公司;电化学工作站(660D 型),上海辰华仪器有限公司。

1.2 活性碳材料的制备

将一定质量 200 目筛的稻谷壳粉在 98%(wt,质量分数,下同)的甲酸溶液中于 80℃下油浴 4h,产物过滤洗涤至中性;洗涤产物与 60mL 蒸馏水混合,磁力搅拌 3h 后置于内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中,于 230℃下反应 48h;分离洗涤后在真空烘箱中于 80℃下干燥 12h,得到生物质碳前驱体,然后在氩气中于 900℃下煅烧 4h,产物标记为 I-c;将所得烧结物用 4mol/L NH_4HF_2 刻蚀,洗涤至中性,干燥,得到最终产物标记为 F-c。

1.3 电极的制备

将上述产物 F-c 或 I-c、乙炔黑和聚偏氟乙烯按照 8:1:1 的质量比和膏,并用 *N*-甲基吡咯烷酮将膏体调节至一定的黏稠度,再均匀涂布在平整洁净的铜箔表面,在 120℃下真空干燥 12h;然后用冲片机冲片并使用压片机压实,再于真空干燥箱中 80℃下烘干,即得到电极片。

1.4 材料结构形貌及电化学性能表征

采用扫描电镜、拉曼光谱和 X 射线衍射表征制备材料的形貌及结构。

以上述制备的电极作为工作电极,金属锂片作为对电极和参比电极,采用 Celgard2400 聚丙烯多孔膜为隔膜,1.0mol/L LiPF_6 的 EC 和 DMC(体积比为 1:1)的混合溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中组装模拟电池。采用新威 BTS-510A (5V-3mA)测试系统进行充放电性能测试,电流密度为 70mA/g,电压在 3.0~0.01V,基于三电极体系采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站进行交流阻抗(EIS)测试;以生物质碳电极为工作电极,金属锂片作为对电极和参比电极;振幅 5mV,频率范围为 0.1MHz~0.01Hz。

2 结果与讨论

2.1 碳材料的结构及形貌分析

图 1 为采用 NH_4HF_2 刻蚀前的 I-c 和 NH_4HF_2 刻蚀后的 F-c 材料的 SEM 图。由图 1(a)可知,I-c 材料颗粒间相互交叉连接,且颗粒间有少量孔隙,这源于烧结产生。采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{F}$ 刻蚀处理后的 F-c 材料[图 1(b)]表面疏松多孔,且孔道较大。这是由于采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{F}$ 处理后,材料中的 SiO_2 被除去,致使形成了大量孔道,结构较为疏松。

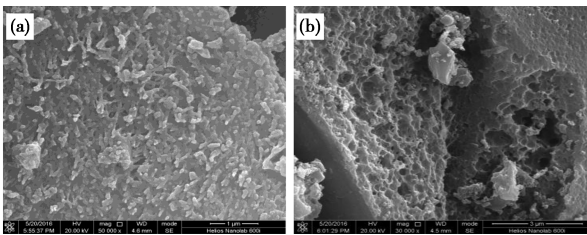


图 1 I-c(a)和 F-c(b)材料的 SEM 图

图 2 为 F-c 多孔材料的拉曼谱图。从图中可看到,在 1360cm^{-1} 左右出现了一条尖锐的峰,为 D-带,是由碳的低对称性或者不规则性产生的,该峰为非石墨化结构的碳;峰位 1580cm^{-1} 左右也出现了一条尖锐的峰,为 G-带,是由样品中 sp^2 杂化结构原子的拉伸振动产生的。尖锐的 G-带说明材料中存在有序石墨化碳^[10]。D 峰峰强与 G 峰峰强的比值即为材料的无序化程度^[11],其峰强比值为 0.97,可知产物的石墨化程度较高,较高的石墨化程度有利于电子的传导。

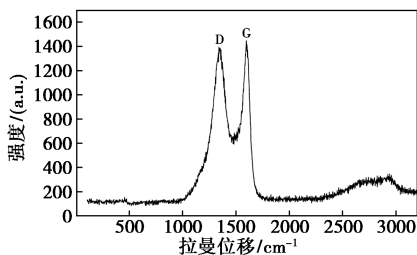


图 2 F-c 多孔材料的拉曼谱图

F-c 碳材料的 XRD 谱图如图 3 所示。由图可知,在 2θ 为 24° 和 43° 处出现了 2 个衍射峰,分别对应石墨(002)晶面的衍射峰(石墨片平行堆积产生)和(100)晶面的衍射峰^[12],表明产物中存在由 sp^2 杂化碳形成的石墨片片段,即产物具有较高的石墨化程度;图中的峰形均较宽,表明产物中存在较多的无定形碳,该结果与 Raman 测试结果一致。

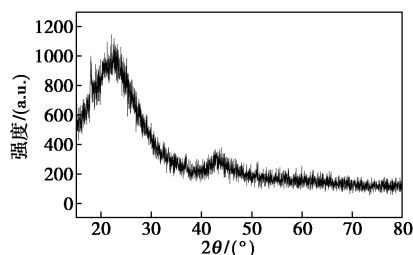


图 3 F-c 多孔材料的 XRD 谱图

2.2 电化学性能测试

对制备的 I-c 和 F-c 材料进行充放电性能和循环性能测试,结果如图 4 所示。

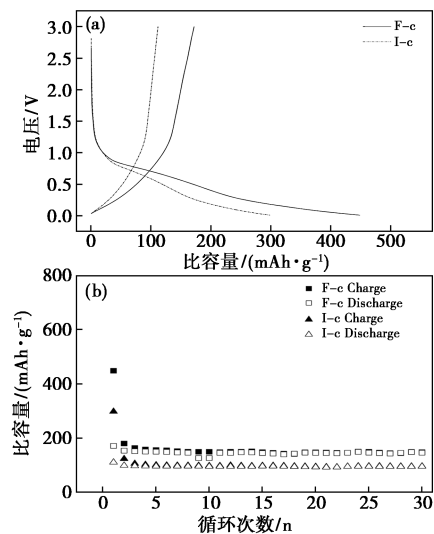


图 4 I-c 和 F-c 电极的首次充放电曲线(a)和循环性能图(b)

图 4(a)为首次充放电曲线图,由图可见,经过刻蚀处理后得到的 F-c 材料制备的电极首次放电容量为 448.3mAh/g 、充电容量为 171.6mAh/g ,而未采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{F}$ 刻蚀的 I-c 材料制备电极的首次放电容量仅为 298.1mAh/g 、充电容量为 111.4mAh/g 。F-c 材料较高的容量缘于材料本身具有的多孔结构,加快了锂离子和电子在材料本体中的迁移速率。此外,首次充放电存在较大的不可逆容量损失,这一方面源于首次嵌锂时,电解液在电极表面分解形成固体电解质界面膜(SEI 膜)并发生了不可逆的插锂反应所致^[13];另一方面源于碳材料的多孔结构,可使更多的锂嵌入其中。然而,部分锂形成的钝化产物堵塞了孔道和空穴,成为死锂而无法脱出^[14]。电极经历 30 次充放电后得到的循环性能图如图 4(b)所示。由图可见,30 次循环后 F-c 的可逆充电容量约为 146.7mAh/g ,高于 I-c 电极的容量 (96.25mAh/g) 52%。表明多孔结构为锂离子的储存提供了足够的空间,该结构材料具有较大的比表面积,可使锂离子在电极/电解液界面反应更为充分,从而提高电极的比容量和循环稳定性。

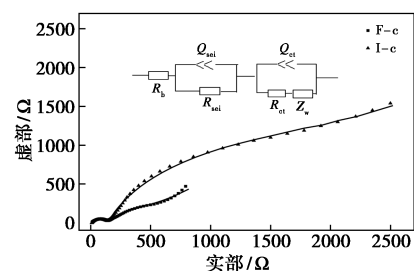


图 5 I-c 和 F-c 电极的阻抗谱图和等效电路图(插图)

为了进一步研究材料的电化学性能,对电极进行了 EIS 测试,结果如图 5 所示,其内插图等效电路图中,图中实线为阻抗拟合线,其中 R_{sei} 和 R_{ct} 为形成在电极/电解液界面的固相界面层电阻和法拉第电荷传递电阻。

由图可见, F-c 电极和 I-c 电极的 R_{sei} 分别为 131.5 Ω 和 138.5 Ω , R_{ct} 分别为 533 Ω 和 2194 Ω 。采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{F}$ 刻蚀后形成的多孔材料电极表现出较低的电荷转移阻抗,加快了锂离子在电极/电解液界面上的传输,从而体现出优越的电化学性能。

3 结论

采用废弃的稻谷壳为原材料,基于酸解-水热-刻蚀法合成了生物质多孔碳材料,材料制备所得电极经历 30 次循环后依然能维持 171.6 mAh/g 的可逆容量。表明废弃稻谷壳资源在锂离子电池负极材料应用领域具有较强的应用前景,如何提高该类材料的首次库伦效率是未来具有很大价值的研究方向。

参考文献

- [1] 田文卿,吴雪艳,魏霄.咖啡渣制备多孔碳材料及其在锂离子电池上的应用[J].吉林大学学报(理学版),2014,52(4):802-806.
- [2] Li C, Zhang Y Z, Lin C H, et al. Hierarchically porous nitrogen-rich carbon derived from wheat straw as an ultra-high-rate anode for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 9684-9690.
- [3] Lv W M, Wen F S, Xiang J Y, et al. Peanut shell derived hard carbon as ultralong cycling anodes for lithium and sodium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 533-541.
- [4] Sun X, Wang X, Feng N, et al. A new carbonaceous material derived from biomass source peels as an improved anode for

lithium ion batteries[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 100: 181-185.

- [5] Fey G T, Cho Y D, Chen C L, et al. Pyrolytic carbons from acid/base-treated rice husk as lithium-insertion anode materials[J]. Pure and Applied Chemistry, 2010, 82(11): 2157-2165.
- [6] Gao Y, Li L, Jin Y M, et al. Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80: 704-709.
- [7] 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.
- [8] Yi Y. Performance of porous carbon as catalyst support for anode from rice husk in a direct methanol fuel cell[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(7): 5909-5923.
- [9] Zhang Y C, You Y, Xin S, et al. Rice husk-derived hierarchical silicon/nitrogen-doped carbon/carbon nanotube spheres as low-cost and high-capacity anodes for lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2016, 25: 120-127.
- [10] Fan Y, Yang X, Zhu B, et al. Micro-mesoporous carbon spheres derived from carrageenan as electrode material for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2014, 268(3): 584-590.
- [11] 王杰. 锂离子电池碳负极材料的合成及性能表征[D]. 上海: 复旦大学, 2012.
- [12] Wang Z H, Yang J Y, Wu X W, et al. Enhanced electrochemical performance of porous activated carbon by forming composite with graphene as high-performance supercapacitor electrode material[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19(2): 77-86.
- [13] Yazami R, Reynier Y F. Mechanism of self-discharge in graphite-lithium anode[J]. Electrochimica Acta, 2003, 47(8): 1217-1223.
- [14] Hwang Y J, Jeong S K, Nahm K S, et al. Pyrolytic carbon derived from coffee shells as anode materials for lithium batteries[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68(2): 182-188.

收稿日期: 2018-07-12

修稿日期: 2018-09-11

(上接第 112 页)

- [6] Han Q, Bing W, Jian G, et al. Atomically thin mesoporous nanomesh of graphitic C_3N_4 for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2745-2751.
- [7] Zhang J, Chen Y, Wang X. Two-dimensional covalent carbon nitride nanosheets: synthesis, functionalization, and applications[J]. Energy Environ Sci, 2015, 8(11): 3092-3108.
- [8] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568-571.
- [9] 曾炜炜, 吴赞炎, 李毅, 等. 二维石墨相氮化碳纳米片的制备方法研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(6): 9-11.
- [10] 金瑞瑞, 游继光, 张倩, 等. Fe 掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其可见光催化性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(9): 1706-1712.
- [11] 张华森, 李喜宝, 冯志军等. 加热温度对尿素水溶液制备类石墨相氮化碳的影响及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 281-287.
- [12] Guo Y, Li J, Yuan Y, et al. A rapid microwave-assisted ther-

molysis route to highly crystalline carbon nitrides for efficient hydrogen generation[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(47): 14693-14697.

- [13] Gao J, Wang Y, Zhou S, et al. A facile one-step synthesis of Fe-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets and their improved visible-light photocatalytic performance[J]. Chem Cat Chem, 2017, 9(9): 1708-1715.
- [14] Li Y, Yang M, Xing Y, et al. Preparation of carbon-rich $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with enhanced visible light utilization for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. Small, 2017, 13(33): 1701552.
- [15] Lu X, Xu K, Chen P, et al. Facile one step method realizing scalable production of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets and study of their photocatalytic H_2 evolution activity[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(44): 18924-18928.

收稿日期: 2018-07-23

修稿日期: 2018-09-13