生物模板法合成酵母碳微球负极材料及其储钠性能研究

王 佳[1] 张文魁[1] 王宏杰[2] 周晓政[2] 叶张军[2] 夏 阳[1*]

(1.浙江工业大学材料科学与工程学院,杭州 310014;
2.浙江谷神能源科技股份有限公司,杭州 311245)

摘 要 以酵母为生物模板和绿色碳源,分别在 900℃、1100℃和 1300℃条件下对其高温热解,获得了尺寸和形貌高度均匀的碳微球。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、氮气脱吸附仪对所得碳微球的物相组成、形貌、比表面积进行表征,并探讨了不同热解温度对其电化学性能的影响。结果表明,1100℃热解所得酵母碳材料展示出较高的可逆储钠比容量(205mAh/g,0.1C=20mA/g)和优异的循环稳定性(186mAh/g@100 次)。采用生物模板法合成酵母碳微球的策略不仅可以实现生物材料绿色高效利用,同时也为钠离子电池提供了一种极具潜力的碳负极材料。

关键词 酵母,生物模板法,碳负极,钠离子电池,电化学性能

Biotemplating synthesis of yeast derived carbon microsphere as cathodic material for sodium-ion battery

Wang Jia[1] Zhang Wenkui[1] Wang Hongjie[2] Zhou Xiaozheng[2] Ye Zhangjun[2] Xia Yang[1]

(1.College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014; 2.Zhejiang Godsend Power Technology Co., Ltd., Hangzhou 311245)

Abstract A series of carbon microspheres with uniform size and morphology were synthesized from yeasts as biotemplates and carbon sources *via* a facile high-temperature pyrolysis method at 900℃, 1100℃ and 1300℃, respectively. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and N_2 adsorption/desorption tests were performed to reveal the phase composition, morphology and specific surface area of microspheres. The effects of pyrolysis temperature on the electrochemical performance of microspheres were systematically investigated. The results showed that the sample carbonized at 1100℃ exhibited the high reversible capacity of 205mAh/g at 0.1C (0.1C = 20mA/g) and good cycling performance (reversible capacity of 186mAh/g over 100 cycles). This biotemplating strategy could not only realize the comprehensive utilization of biomass, but also provided a high potential cathodic material for sodium-ion battery.

Key words yeast, biotemplating method, carbon cathode, sodium-ion battery, electrochemical performance

锂资源在全球范围内非常匮乏,且锂元素在地壳中的分布极不均衡,这极大程度限制了锂离子电池的大规模使用和发展[1]。钠元素与锂元素位于同一主族,且含量丰富、价格低廉[2]。因此,钠离子电池的研究和开发工作近年来备受关注。特别是钠离子电池正负极材料的研发对钠离子电池产业化至关重要。

迄今为止,不同类型的电极材料已被尝试作为钠离子电池的负极材料展开研究,如碳材料[3]、合金材料[4]、插入型[5]和转换型[6]材料等。合金和转换型负极材料虽然表现出较高的放电比容量,但在钠离子脱嵌过程中存在巨大的体积膨胀,导致其循环稳定性很差[4,6];插入型负极材料可逆容量较低,与钠离子电池实际应用需求严重不符[5]。而被广泛应用于锂离子电池的石墨类材料,因其层间距与钠离子半径严重不符,从而导致储钠容量较低,无法满足

基金项目:国家自然科学基金(21403196、51572240);浙江省自然科学基金(LY16E070004、LY17E020010、LY18B030008)
作者简介:王佳(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为钠离子电池。
联 系 人:夏阳(1985-),男,副教授,硕士生导师,主要研究方向为碳基储能材料。

实用要求[7-8]。相对石墨类材料而言，硬碳材料[9]如沥青硬碳[10]、碳纳米颗粒[11]等，因均具有无定型结构和较大的层间距，可使钠离子在其层间较顺利地脱嵌，因此表现出较高的可逆比容量，但其循环稳定性较差，结构及形貌不易控制，阻碍了该类碳材料的快速发展[12]。近年来，研究者采用各种生物材料作为碳源和模板，通过适当的热处理工艺，可获得各类形貌、结构高度可控的硬碳材料。如 Zhang 等[9]在 2050℃下碳化柳枝稷得到一种具有三维多孔层状结构的硬碳材料，以其作为钠离子电池负极材料，在电流密度为 0.1A/g 下，表现出 210mAh/g 的可逆储钠容量。由此可见，通过生物模板法碳化生物质材料是一种绿色高效可控的制备碳基电极材料的新方法，有望获得一类高性能的钠离子电池负极材料。

本研究以酵母为可再生碳源和绿色生物模板，通过高温热处理获得了尺寸、形貌和结构可控的碳微球，并以其作为钠离子电池的负极材料，探讨了热处理工艺对储钠性能的影响。研究发现，当碳化温度为 1100℃时，其生物碳材料表现出优异的电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六氟磷酸钠($NaPF_6$)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、甲醛、乙醇、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)，均为分析纯，来自阿拉丁试剂(上海)有限公司；盐酸(分析纯)，西陇科学股份有限公司；聚偏氟乙烯(PVDF，电池级)，苏薇科技有限公司；金属钠(化学纯)，阿拉丁试剂(上海)有限公司；酵母(食品级)，安琪酵母股份有限公司；导电炭黑(电池级)，瑞士 TIMCAL 公司；玻璃纤维隔膜(电池级)，英国 Whatman 公司。

真空干燥箱(DZF-6020 型)，上海精宏实验设备有限公司；电子天平(GPA225D 型)，赛多利斯科学仪器有限公司；CVD 气氛管式炉(NBD-0200-62ⅢC 型)，诺巴迪材料科技有限公司；X 射线衍射仪(XRD，X'Pert Pro 型)，荷兰帕纳科公司；场发射扫描电子显微镜(SEM，S-4800 型)，日本日立公司；氮气脱吸附仪(ASAP 2020M 型)，美国麦克公司；电化学工作站(CHI660B 型)，上海辰华仪器公司；新威电池测试系统(BTS-3008W)，深圳新威尔电子有限公司；手套箱[Super(1220/750/900)型]，米开罗那(中国)有限公司；真空冷冻干燥机(LGJ-12S 型)，北京松源华新科技发展有限公司。

1.2 材料制备

取 10g 酵母放入 50mL 甲醛溶液，充分搅拌 0.5h；然后，将酵母离心、水洗，置于 80℃真空干燥箱干燥 12h；随后，将所得酵母分别在 Ar 气氛的高温炉中以 900℃、1100℃和 1300℃下保温 6h，得到黑色酵母碳粗产品；将黑色产物浸泡在 2mol/L 的盐酸溶液中除去可溶性金属离子，再用去离子水抽滤清洗直至 pH＝7；最后于 80℃下烘干 12h，得到产物酵母碳，分别标记为 C900、C1100 和 C1300。

1.3 材料表征

采用 X 射线衍射仪对材料的晶体结构和相组成进行分析。采用场发射扫描电子显微镜对材料的形貌和微观结构进行观察。采用氮气脱吸附仪测试样品的比表面积和孔径分布。

1.4 电化学性能测试

将活性物质酵母碳、导电炭黑与粘结剂 PVDF 按质量比 8∶1∶1混合均匀，再加入适量的 NMP 作为溶剂，搅拌均匀；将上述浆料均匀涂覆在铜片上；随后，将极片置于 80℃真空烘箱中干燥 8h 后压实，制成负极极片；在充满氩气的手套箱组装 CR2032 扣式电池，以玻璃纤维 Whatman GF/D 为隔膜，1mol/L $NaPF_6$ 的 DEC 和 EC(V_{DEC}∶V_{EC}＝1∶1，添加体积分数为 5%的 FEC)的混合溶液为电解液，金属钠片为对电极和参比电极。

采用电池测试仪对电池进行恒流充放电测试(1C＝200mA/g)，测试电压区间为 0.01～2.5V。采用电化学工作站对电池进行循环伏安(CV)测试，其扫描速度为 0.1mV/s，电压区间为 0.01～2.5V。

2 结果与分析

2.1 形貌分析

图 1 为不同碳化温度下获得的酵母碳 SEM 图。由图 1(a)—(c)可见，随着碳化温度不断提高，所有样品的形貌均未发生明显改变。由图(d)—(f)可见，C900、C1100 和 C1300 样品中的酵母颗粒在高温热处理后都相互连接在一起，形成了连续孔状结构。这种连续孔状结构可以促进电解液的渗透，改善其对酵母碳的润湿性，进而能够形成稳定的固态电解质膜(SEI)，有利于增强酵母碳的电化学活性和稳定性。

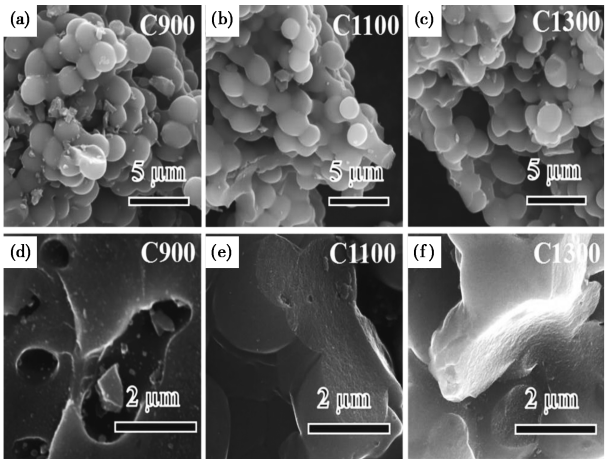

图 1　不同碳化温度下获得的酵母碳 SEM 图
[(a)、(d)C900;(b)、(e)C1100;(c)、(f)C1300]

2.2　结构分析

为了进一步研究酵母碳的物相组成和结构,分别对 C900、C1100 和 C1300 进行了 XRD 分析,结果见图 2。由图可知,在不同温度下热处理后,所有样品在 23°和 43°处均存在两个较宽的特征衍射峰,分别对应于石墨层状结构的(002)和(101)晶面[13],表现出无定型特征。此外,随着碳化温度不断提高,(002)晶面衍射峰强度随之小幅度增强,且(002)晶面向高衍射角方向轻微移动,由此表明酵母碳的石墨层间距(d_{002})随碳化温度升高略有减小,结晶度有所提高。

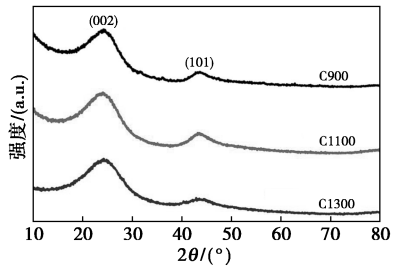

图 2　C900、C1100 和 C1300 样品的 XRD 谱图

通过 Scherrer 方程[公式(1)]分别计算 C900、C1100 和 C1300 的 d_{002}、L_a(垂直于 a 轴所对应晶面方向的平均厚度)、L_c(垂直于 c 轴所对应晶面方向的平均厚度)和石墨堆积层数,相关结果如表 1 所示。

$$D = K\lambda/(\beta\cos\theta) \tag{1}$$

式中,K 为 Scherrer 常数;D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度,nm;β 为实测样品衍射峰半高宽度,rad;θ 为衍射角,(°);λ 为入射 X 射线波长,0.154nm。

表 1　C900、C1100 和 C1300 样品的结构参数和比表面积

样品	d_{002}/nm	L_a/nm	L_c/nm	堆积层数	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)
C900	0.368	6.91	5.87	15～16	292
C1100	0.361	8.50	8.05	22～23	72
C1300	0.359	8.73	8.11	23～24	66

由表 1 可见,石墨层间距随着热处理温度不断提高而逐渐减小(0.368～0.359nm),且对应的 L_a、L_c 和堆积层数量有小幅增大,但所有样品的石墨层间距仍大于石墨材料(0.335nm)。该结果表明,酵母在经高温碳化处理后,依然难石墨化,表现出典型的硬碳材料特性[12]。

2.3　孔径分布测试

采用氮气等温吸附/脱附实验考察了不同碳化温度对酵母碳的比表面积和孔径分布的影响,结果见图 3。由图 3(a)可知,3 种样品均展示出典型Ⅳ型等温脱附/吸附曲线,说明所有样品都有介孔存在[14]。由表 1 可知,随着碳化温度提高,材料的比表面积逐渐减小(292～66m^2/g)。较小的比表面积可以防止电化学反应过程中寄生副反应发生,以及阻碍较厚的 SEI 膜生成,因此可以提高电池的库伦效率,减少不可逆容量的产生[15]。同时,从图 3(b)可以发现,C900 样品的孔径主要分布在 8nm 左右的介孔部分。反观 C1100 和 C1300 样品,它们的孔径分布主要集中在 2nm 左右的微孔和小尺寸介孔。这可能是因为碳化温度过高导致酵母颗粒之间连接更为紧密,从而使由酵母颗粒堆积形成的介孔逐渐减少。

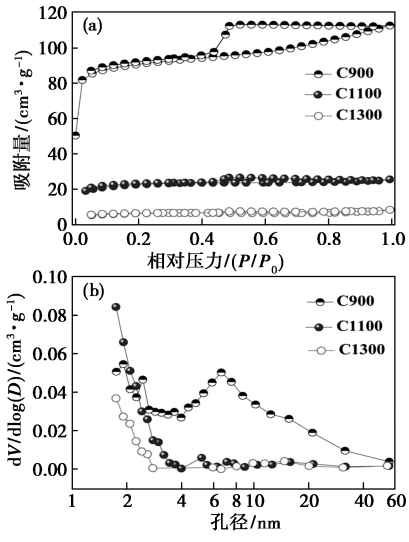

图 3　C900、C1100 和 C1300 样品的氮气等温吸附/脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)

2.4 电池性能测试

图 4 为 C900、C1100 和 C1300 酵母碳的循环伏安(CV)曲线。由图可知,所有样品在 0.01～0.1V 电压区间内存在一对明显的氧化还原峰,分别对应于钠离子在石墨层间的脱出与嵌入[16],该结果也对应于图 5 中的低电压平台区。由图 4 可见,随着碳化温度的提高,从第二圈开始,C1100 和 C1300 样品在低电压区间内的氧化还原峰逐渐变得尖锐,这表明更多的钠离子参与了石墨层间的脱嵌反应。此外,在 0.1～0.7V 电压区间还存在一对较宽的氧化还原峰。这主要归因于钠离子在酵母碳表面(孔隙和缺陷)的电化学吸附/脱附反应,对应于图 5 中的斜坡区域[17-19]。其次,在首次循环中,所有样品在 1.0V 处均存在一个不可逆的还原峰,对应于 SEI 膜在电极表面的形成。仔细观察可以发现,随着碳化温度提高,不可逆峰面积逐渐减少,表明首次库伦效率随碳化温度提高得到改善。这主要是因为较高的碳化温度降低了酵母碳的比表面积,抑制了因 SEI 膜形成所导致的寄生副反应,从而可降低容量的损失[12]。但该不可逆峰在随后循环中消失,CV 曲线近乎重合,由此表明酵母碳具有优异的循环稳定性和较好的电化学可逆性[20]。

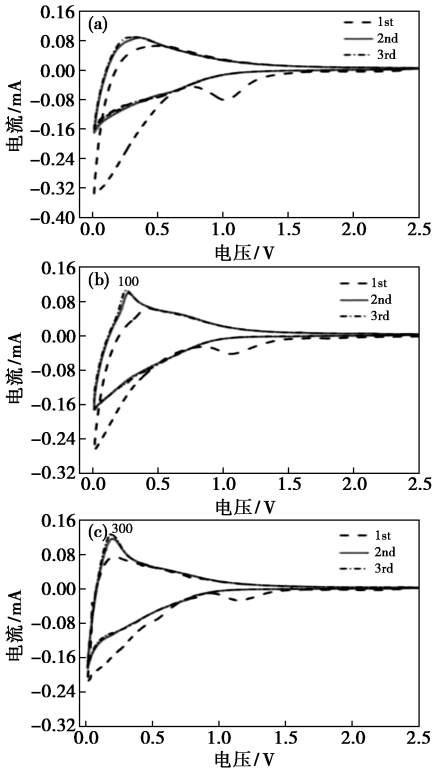

图 4 酵母碳的循环 CV 曲线

[(a)C900;(b)C1100;(c)C1300]

图 5(a)为 C900、C1100 和 C1300 酵母碳在 0.1C 条件下的首次充放电曲线,由图可知,所有样品的充放电曲线均表现出硬碳材料的储钠行为[16]。随着碳化温度的提高,斜线区所贡献的容量逐渐减少(191～132mAh/g),而平台区所贡献的容量逐渐增加(60～132mAh/g)。这是由于碳化温度越高,酵母碳的缺陷越少,但短程有序的石墨化结构不断增加,因此以电化学吸附/脱附反应为主的储钠方式逐渐转变为以石墨层间脱/嵌钠离子为主的储钠方式[1]。与此同时,随着碳化温度增加,首次不可逆容量逐渐减少(194～142mAh/g),该结果也证实了减小比表面积可大幅度降低不可逆容量的产生。由图 5(b)—(d)可知,C900、C1100 和 C1300 的可逆放电比容量分别为 128mAh/g、205mAh/g、188mAh/g,50 次循环后容量保持率逐渐减小(94.5%～85.1%)。

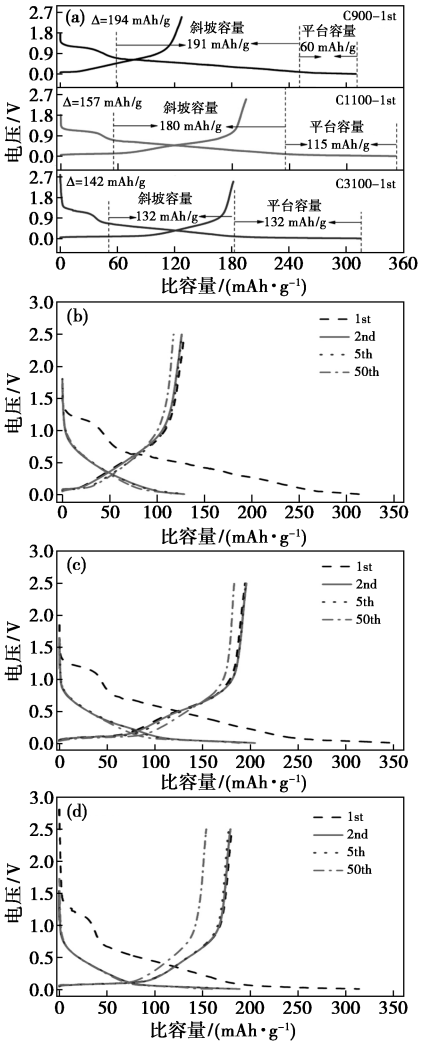

图 5 酵母碳的充放电曲线

[(a)首次充放电曲线对比;(b)C900;(c)C1100;(d)C1300]

图 6(a)为不同碳化温度下获得的酵母碳的循

环性能对比,由图可见,C1100 的放电比容量高达 205mAh/g,明显高于 C900(128mAh/g)和 C1300(188mAh/g)。在 0.1C 充放电条件下,经 100 次循环后,C1100 样品可逆放电容量仍可达 186mAh/g,相对容量保持率为 90.7%,明显优于 C900(118mAh/g)和 C1300(146mAh/g)。上述现象主要是由于 C1100 具有合适的石墨层间距及缺陷和孔道结构,不仅有利于钠离子在石墨层间高效稳定地嵌入/脱出,同时也有利于电解液的润湿,加快钠离子传输[1]。同时,由图可见,当碳化温度逐步提高时,C900、C1100 和 C1300 的首次库伦效率逐步上升,分别为 41.1%、55.3%和 57.6%,且对应的不可逆容量逐渐减少。通过关联三者的比表面积可发现,首次库伦效率和比表面积成反向关系。这是因为电极材料的比表面积越大,首次循环中消耗的电解液就越多,更多的钠离子参与形成 SEI 膜,从而大幅度降低了首次库伦效率[17]。

图 6(b)为 C900、C1100 和 C1300 的倍率性能对比,由图可见,所有样品的放电比容量在高倍率充放电条件下均有明显衰退。但总体而言,C1100 较其他样品展现优异的倍率性能(45mAh/g@2C)。这主要是因为高温热处理使 C1100 具有更多的微晶石墨区,其电子电导率也随之提高。与此同时,C1100 具有合适的石墨层间距,有利于钠离子在高倍率条件下的脱嵌反应。因此,即使在高倍率下,C1100 依然具有较高的可逆比容量和较好的循环稳定性。

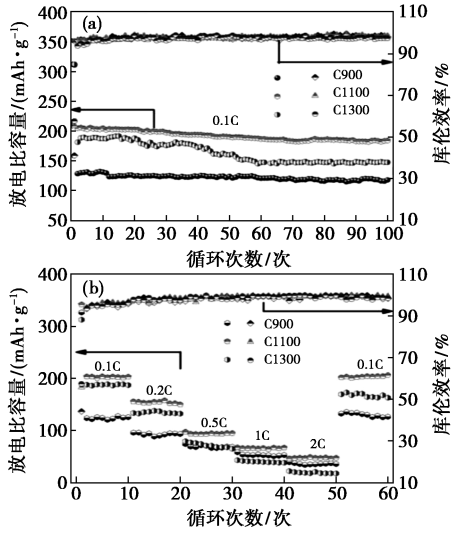

图 6　酵母碳的循环性能(a)和倍率性能(b)对比

图 7 为 C1100 样品在不同电流密度下的充放电曲线,图 8 为在不同倍率下的平台区容量和斜坡区容量对比。从图 7 和图 8 可以看到,当电流密度增大时,C1100 样品在低电压平台区的容量大幅度下降。这主要是因为在大电流密度下,钠离子在石墨层间脱嵌所受到阻力很大,故无法实现钠离子在石墨层间高速脱嵌[12]。

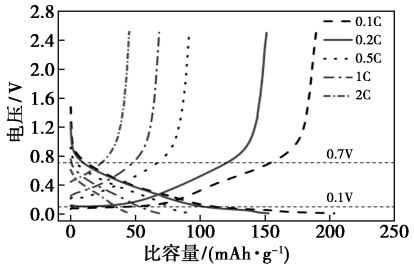

图 7　C1100 样品在不同电流密度下的充放电曲线

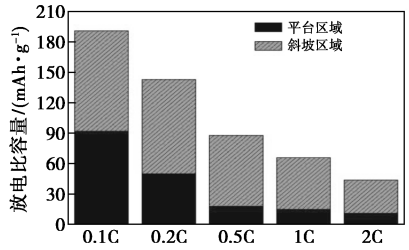

图 8　C1100 样品在不同倍率下的平台区容量和斜坡区容量对比

3　结论

本研究以酵母为生物模板,通过高温碳化获得了尺寸和形貌高度均一的酵母碳微球;并探讨了碳化温度对其尺寸、形貌、结构、比表面积及电化学性能的影响。实验结果表明,随着碳化温度的提高,酵母碳微球的石墨化程度逐渐提高,而其比表面积随之降低(292～66m^2/g),且缺陷逐渐减少。对比发现,经 1100℃碳化获得的酵母碳微球具有适宜的石墨层间距(0.361nm)、孔道结构和较小的比表面积(72m^2/g),表现出较高的可逆放电比容量(205mAh/g)、优异的循环稳定性和高的容量保持率(90.7%@100 次)。上述优异的电化学性能主要归因于,合适的石墨层间距有利于实现钠离子可逆脱出/嵌入;发达的孔道结构有助于电解液的高效润湿;较小比表面积可以抑制副反应发生。因此,生物模板法不仅可以实现高性能钠离子电池碳负极材料的可控合成,同时也拓展了廉价、可再生、绿色生物质材料在储能领域中的应用。

参考文献

[1] Zhang H, Ming H, Zhang W, et al. Coupled carbonization

strategy towards advanced hard carbon for high energy sodium-ion battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017,9(28):23766-23774.

[2] Dahbi M,Yabuuchi N,Kubota K,et al.Negative electrodes for na-ion batteries[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014,16(29):15007-15028.

[3] Zhou X,Guo Y G.Highly disordered carbon as a superior anode material for room-temperature sodium-ion batteries[J]. Chem Electro Chem,2014,1(1):83-86.

[4] Xu X,Dou Z,Gu E,et al.Uniformly-distributed Sb nanoparticles in ionic liquid-derived nitrogen-enriched carbon for highly reversible sodium storage[J]. Journal of Materials ChemistryA,2017,5(26):13411-13420.

[5] Wang L,Bi X,Yang S.Partially single-crystalline mesoporous Nb_2O_5 nanosheets in between graphene for ultrafast sodium storage[J].Advanced Materials,2016,28(35):7672-7679.

[6] Wu C,Jiang Y,Kopold P,et al.Peapod-like carbon-encapsulated cobalt chalcogenide nanowires as cycle-stable and high-rate materials for sodium-ion anodes[J].Advanced Materials, 2016,28(33):7276-7283.

[7] Lotfabad E M,Ding J,Cui K,et al.High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels[J].ACS Nano, 2014,8(7):7115-7129.

[8] Zhang S S,Li Y,Li M.Porous Hard carbon derived from walnut shell as an anode material for sodium-ion batteries[J]. JOM,2018,70(8):1387-1391.

[9] Zhang F, Yao Y, Wan J, et al. High temperature carbonized grass as a high performance sodium ion battery anode[J].ACS Appl Mater Interfaces,2016,9(1):391-397.

[10] Li Y,Hu Y S,Li H,et al.A superior low-cost amorphous carbon anode made from pitch and lignin for sodium-ion batteries [J].Journal of Materials Chemistry A,2016,4(1):96-104.

[11] Xiao L,Cao Y,Henderson W A,et al.Hard carbon nanoparticles as high-capacity, high-stability anodic materials for Na-ion batteries[J].Nano Energy,2016,19:279-288.

[12] Liu P K,Li Y M,Hu Y S,et al.A wast biomass derived hard carbon as a high performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 13046-13052.

[13] Zhang N,Liu Q,Chen W L,et al.High capacity hard carbon derived from lotus stem as anode for sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources,2018,378:331-337.

[14] Hong K,Long Q,Zeng R,et al.Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(32), 12733-12738.

[15] Zhu Y E,Gu H,Chen Y N,et al.Hard carbon derived from corn straw piths as anode materials for sodium ion batteries [J].Ionics,2017,24(4):1075-1081.

[16] Zhu J,Chen C,Lu Y,et al.Nitrogen-doped carbon nanofibers derived from polyacrylonitrile for use as anode material in sodium-ion batteries[J].Carbon,2015,94:189-195.

[17] Xu B,Sun N,Liu H.Facile synthesis of high performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries[J].Journal of Materials Chemistry A,2015,3(41):20560-20566.

[18] Datta D,Li J,Shenoy V B.Defective graphene as a high-capacity anode material for Na- and Ca-Ion batteries[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2014,6(3):1788-1795.

[19] Ghimbeu C M,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,2017,44:327-335.

[20] Lu M,Yu W,Shi J,et al.Self-doped carbon architectures with heteroatoms containing nitrogen,oxygen and sulfur as high-performance anodes for lithium and sodium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta,2017,251:396-406.

收稿日期:2018-10-20

修稿日期:2018-12-29

(上接第 68 页)

[5] Ghosh S,Bao W,Nika D L,et al.Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene[J]. Nature Materials,2010,9(7):555-558.

[6] Che J,Cagin T,Deng W,et al.Thermal conductivity of diamond and related materials from molecular dynamics simulations[J].Journal of Chemical Physics,2000,113(16):6888-6900.

[7] Zhou T,Wang X,Liu X,et al.Improved thermal conductivity of epoxy composites using a hybrid multi-walled carbon nanotube/micro-SiC filler[J].Carbon,2010,48(4):1171-1176.

[8] 李明,张凯,杨文彬,等.h-BN/SiCw/聚砜导热绝缘复合材料的协同导热效应[J].高分子材料科学与工程,2015,31(4):73-77.

[9] 杨娜,王农跃,姚艳梅,等.氮化硼和纳米金刚石混杂填充聚酰亚胺导热复合材料的制备与表征[J].高分子材料科学与工程,2017,33(1):153-157.

[10] 张雯,张露,李家利,等.国外聚酰亚胺薄膜概况及其应用进展[J].绝缘材料,2001,34(2):21-23.

[11] 王家俊.聚酰亚胺/氮化铝复合材料的制备与性能研究[D].杭州,浙江大学,2001.

[12] 王丹丹.聚酰亚胺/碳纳米管复合材料的制备与性能研究[D].哈尔滨,哈尔滨工业大学,2012.

[13] 崔晓萍,朱光明,刘文元.纳米 Al_2O_3/聚酰亚胺复合薄膜的介电与力学性能[J].复合材料学报,2016,33(11):2419-2425.

[14] Hou J,Li G,Yang N,et al.Preparation and characterization of surface modified boron nitride epoxy composites with enhanced thermal conductivity[J].RSC Advances,2014,4(83):44282-44290.

收稿日期:2018-10-26