

核桃壳基硬碳负极电极材料的制备及性能研究

贾倩, 梁晓恽*, 梁莉, 丁伟昌
(华东理工大学化工学院, 上海 200030)

摘要:以核桃壳为原料, 经过热处理-酸洗-炭化 3 步制得核桃壳基硬碳, 再进一步制得锂离子电池负极材料。通过扫描电镜、X 射线衍射仪、激光显微拉曼光谱仪、康塔吸附仪探究了温度对材料的表面形貌、物相结构以及孔径分布的影响。通过恒电流充放电测试考察了材料的电化学性能。结果表明, 随着炭化温度的升高, 材料的首次库伦效率增高, 不可逆比容量却降低。当炭化温度为 1 200℃ 时, 材料的比表面积为 10.016 m²/g, 首次库伦效率高达 72.5%, 而首次充放电容量分别为 429.6 mAh/g 和 592.3 mAh/g, 并且能在大倍率充放电过程中保持优良的倍率性能。

关键词:硬碳; 锂离子电池; 负极材料; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0182-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.040

Preparation and electrochemical performance of walnut shell based rigid carbon cathode materials

JIA Qian, LIANG Xiao-yi*, LIANG Li, DING Wei-chang

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200030, China)

Abstract: Walnut shell is used as raw material to make walnut shell-based rigid carbon through heat treatment, acid washing and carbonization. Cathode material for lithium ion battery is prepared by using walnut shell-based rigid carbon. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffract (XRD), Raman spectroscopy, and nitrogen absorption and desorption are used to study the effects of temperature on the surface morphology, phase structure and pore size distribution of the material. The electrochemical properties of the material are tested by constant current charge and discharge. The results show that the initial Coulomb efficiency of the material increases and the irreversible specific capacity decreases as the carbonization temperature increases. When the carbonization temperature is set at 1 200℃, the specific surface area of the material is 10.016 m²/g, the initial Coulomb efficiency is as high as 72.5% and the first charge and discharge capacities are 429.6 mAh·g⁻¹ and 592.3 mAh·g⁻¹ respectively. This cathode material can remain excellent rate performance during high-rate charge and discharge.

Key words: rigid carbon; lithium ion battery; cathode material; electrochemical performance

随着全球化石能源日渐枯竭, 温室效应逐年扩大, 环境危机日趋严重^[1]。按目前的开采速度, 地球上现存可开发的石油、煤等一次性化石能源的储量仅够开采几十年。因此, 寻找新的可开发绿色能源成了重中之重。而新能源的开发依赖于储能材料的发展。在能源市场中, 锂离子二次电池因其优良的电化学性能(充放电平台稳定、能量密度高以及循环寿命长)和对环境友好等优点, 受到越来越多研究者的关注^[2-4]。

锂离子负极材料是锂离子电池中最重要的组成部分之一, 目前市面上使用得较多的锂离子负极材料分为炭类和非炭类。其中炭类负极材料不易和有机溶剂发生反应, 是应用最早且最理想的材料。石墨负极材料尽管具有充放电平台明显、工作电压高而平稳的优点, 但由于石墨结晶度高, 易造成锂离子

和电解液溶剂共插入的现象, 致使石墨层剥落崩裂, 影响石墨负极材料的寿命和循环性能^[5-6]。硬碳是一种难以石墨化的碳, 其结构具有各向同性的特点^[7]。正是由于这种无定型的结构特征, 使得硬碳作为电极材料具有循环寿命长、倍率性能优异, 在大电流充放电循环时稳定性好、可逆比容量高等优点^[8-9]。硬碳负极材料更适用于大功率动力领域, 因此有望未来应用于电动汽车行业^[10]。

笔者以云南省大量废弃的核桃壳为原材料制备了硬碳。并考察了炭化温度对硬碳形貌、结构以及电化学性能的影响。

1 材料制备

1.1 实验药品和试剂

实验所用药品和试剂如表 1 所示。

收稿日期: 2018-08-29; 修回日期: 2019-03-14

作者简介: 贾倩 (1994-), 女, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池负极碳材料的研究, jiaqianabby@163.com; 梁晓恽 (1973-), 男, 博士, 教授, 主要从事碳材料的研究, 通讯联系人, liangxycust@sina.com。

表1 实验药品和试剂

药品及试剂名称	规格	生产厂家
盐酸(HCl)	分析纯	上海泰坦科技股份有限公司
聚偏氟乙烯(PVDF)	HSV-900	阿克玛化学有限公司
N-甲基吡咯烷酮(NMP)	分析纯	上海泰坦科技股份有限公司
电解液	1.0 mol/L LiPF ₆ in EC:DMC:DEC	多多化学试剂有限公司
导电炭黑(Super P)	99%试剂级	三菱化学有限公司

1.2 硬碳材料的制备

以云南省大量废弃的核桃壳为原料,首先将核桃壳用去离子水清洗数次,洗净表面粉尘、污渍。再于120℃下烘干后粉碎过筛,取420 μm以下核桃壳粉为原料,置于管式炭化炉中,在惰性气体(N₂)氛围中,以升温速率2℃/min升至600℃并保温1 h,得到硬碳前驱体。将所得硬碳前驱体用2.4 mol HCl溶液于70℃下洗涤12 h,随后用沸水洗涤数次至pH>5.5,并于120℃烘箱中烘干24 h。最后将洗涤后的硬碳前驱体在惰性气体(Ar)氛围中,分别在1 000、1 100、1 200℃下炭化2 h,依次记为HC-1000、HC-1100、HC-1200。

1.3 电极材料的制备

将活性物质、导电剂(Super P)、粘结剂(PVDF)以质量比8:1:1的比例溶解在一定的NMP溶剂中,搅拌8 h至充分混匀的状态。采用电动涂布机将浆液以一定厚度均匀涂膜在铜箔上,并于80℃烘箱中干燥6 h以去除NMP溶剂。将干燥好的涂膜于手动冲片器上裁成12 mm的圆形电极片,在8 MPa压力的油压机下进行压片后,再置于110℃烘箱中真空干燥12 h。最后在充满氩气的手套箱中进行电池组装。本实验采用的对电极为金属锂片,隔膜为Celgard 2300聚丙烯膜,电解液体系为V(1.0 M LiPF₆ EC):V(DMC):V(DEC)=1:1:1,组装成CR2016型号的扣式电池。

2 表征与测试

2.1 结构表征

利用日本日立公司生产的S-3400N扫描电子显微镜(SEM)观察硬碳负极材料的外貌形态;利用X射线衍射仪(XRD)对材料进行物相表征;利用激光显微拉曼光谱仪对材料进行结构表征;利用美国QUANTA的全自动物理化学吸附仪(NOVA-2000)对材料孔径分布进行表征分析,通过BET法计算出

样品的比表面积,采用DFT法作样品的孔径分布图。

2.2 电化学测试

将装好的电池浸渍24 h后,采用Land CT-2001C电化学工作站对电池进行充放电循环以及倍率性能测试,Arbin BT-2000电化学工作站对电池进行循环伏安测试。

3 结果与讨论

3.1 表面形貌及物相分析

3种不同炭化温度下材料的SEM图如图1所示。由图1可以看出,3种材料形貌上无明显差异,均具有不规则的表面形貌,且都有大颗粒和小颗粒存在。

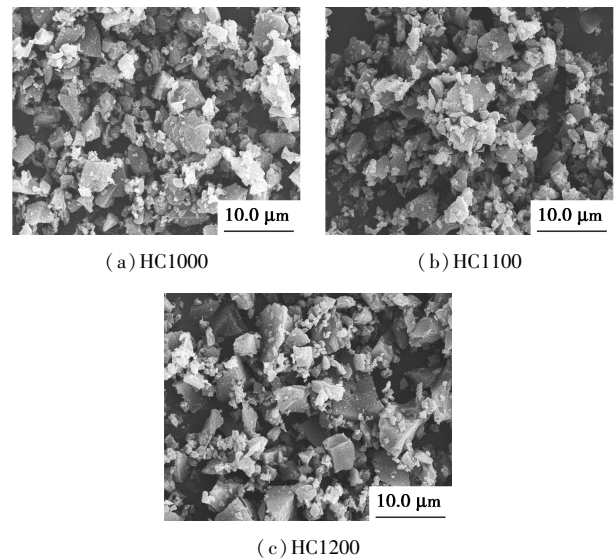


图1 不同炭化温度制备的硬碳材料SEM图

不同炭化温度下XRD谱图和拉曼光谱如图2所示。由图2(a)可以看出,在2θ为23°和43°附近出现2个宽峰,分别对应硬碳的(002)和(100)特征衍射峰,通过谢乐公式计算出HC-1000、HC-1100、HC-1200的平均层间距d₀₀₂分别为3.85、3.78、3.72 Å。三者均大于石墨的(002)晶面层间距3.35 Å。由计算结果可以看出,层间距随着温度的升高呈逐渐减少的趋势,由此可见,高温会导致硬碳材料层面间距的缩减^[11]。同时,随着温度的升高,(002)衍射峰逐渐变得尖锐,表明温度升高,材料向有序晶体的形成趋势更加明显。从图2(b)中可以看出,在1 340 cm⁻¹左右出现了D峰(碳材料的无序度),1 585 cm⁻¹左右出现G峰(碳材料的石墨化程度)^[12-13]。HC-1000、HC-1100、HC-1200的D峰峰强与G峰峰强的比值即I_D/I_G分别为0.885、0.936、0.943。I_D和I_G的比值逐渐减小,进一步表

明高温促使硬碳材料的无序度减小,有序度增加。与前边 XRD 分析结果吻合。

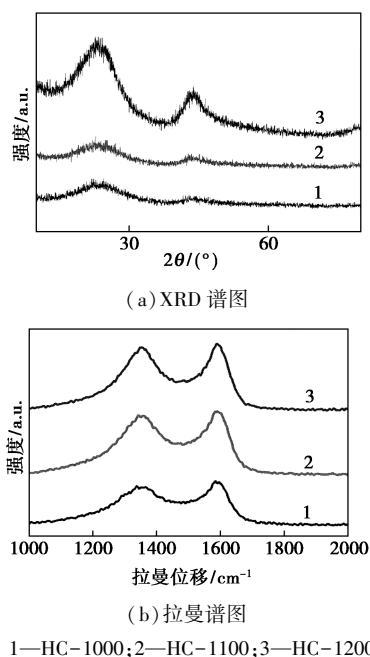


图 2 不同炭化温度制备的硬碳材料的 XRD 谱图和拉曼谱图

3.2 孔结构分析

硬碳材料的氮气吸脱附曲线以及孔径分布如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,刚开始吸附时,相对压力较小,吸附曲线陡然上升,表明材料中微孔居多。随着压力逐渐升高,吸附曲线逐渐平缓但仍有上升趋势,说明材料中存在一定的中大孔。经计算

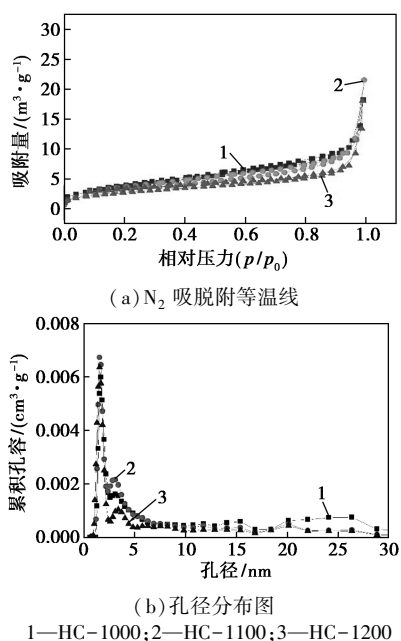


图 3 不同炭化温度制备的硬碳材料的 N₂ 吸脱附等温线和孔径分布

HC-1000、HC-1100、HC-1200 对应的比表面积分别为 15.017、11.504、10.016 m²/g。由图 3(b)也可以看出,材料以微孔居多,且存在一定的中大孔,随着温度升高,微孔有减少的趋势,而微孔对比表面积贡献最大。因此材料的比表面积逐渐减少。

3.3 电化学分析

不同温度制得的核桃壳基硬碳材料在 100 mA/g 电流密度下首次充放电曲线对比图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,3 种材料并无明显的充放电的平台,但在 0.8 V 左右所有曲线均出现 1 个拐点,形成了一小段放电平台,此处对应充放电过程中形成的 SEI 膜^[14]。通过进一步观察可知,炭化温度对材料的首次充放电容量以及库伦效率均有一定的影响。随着温度的升高,首次充放电容量降低,而库伦效率升高。具体数值如表 2 所示。

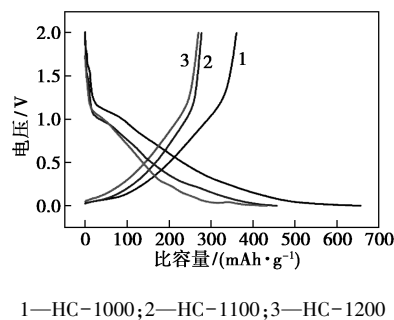


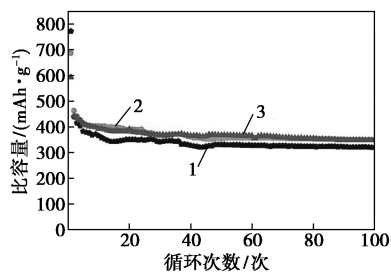
图 4 不同炭化温度制备的硬碳负极材料的首次充放电曲线

表 2 硬碳负极材料首次充放电容量及库伦效率

样品名称	首次充电容量/ (mAh·g ⁻¹)	首次放电容量/ (mAh·g ⁻¹)	首次库伦效率/ %
HC-1000	464.3	772.6	60.1
HC-1100	446.5	687.1	64.9
HC-1200	429.6	592.3	72.5

由于样品的比表面积随着炭化温度的升高而降低,在较低炭化温度下,样品的层间距较大更易于锂离子的嵌入,使得其首次充放电容量增高,但因其比表面积较大,在首次充放电过程中消耗更多的锂离子,所以造成首次库伦效率偏低。材料在 100 mA/g 电流密度下循环 100 次的测试结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,HC-1000 在前 40 次循环中衰减较大,曲线波动幅度明显,40 次后循环趋于稳定。而 HC-1100、HC-1200 容量的衰减主要发生在前 5 次循环,此后比容量趋于稳定。循环 100 次后,样品容量保持率分别为 78.3%、82.1%、83.5%。因此,HC-1200 在 100 mA/g 电流密度下容量保持率最

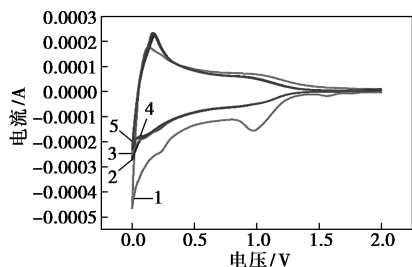
高,循环性能最稳定。



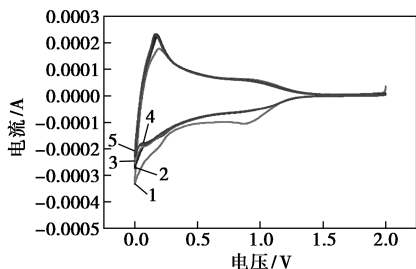
1—HC-1000;2—HC-1100;3—HC-1200

图5 不同炭化温度制备的硬碳负极材料的循环性能

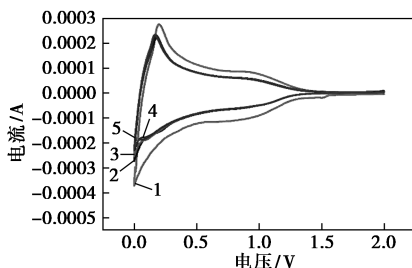
HC-1000、HC-1100、HC-1200 在电压区间 0~2 V、扫描速率为 0.1 mV/s 下扫描 5 次的循环伏安曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出,不同炭化温度的材料在首次扫描的 0.8 V 左右均出现了 1 个不可逆还原峰,这是由于锂离子在电解液表面消耗而形成的 SEI 膜。进一步观察发现,还原峰的面积随着温度的升高逐渐减小,这是由于温度越高,材料的



(a) HC-1000



(b) HC-1100



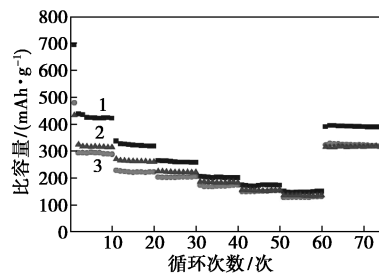
(c) HC-1200

1—第1次;2—第2次;3—第3次;4—第4次;5—第5次

图6 不同炭化温度制备的硬碳负极材料的循环伏安扫描曲线

比表面积越小(图3计算结果),致使首次充放电过程中形成的不可逆容量随之逐渐减少。此还原峰只存在于第1次扫描中,后来的4次扫描曲线几乎重合。说明 SEI 膜只稳定地形成于首次扫描期间,此后扫描过程材料循环良好。在 0~0.2 V 之间还出现了 1 对氧化还原峰,此峰与锂离子在硬碳层间的嵌入/脱出过程有关。

不同炭化温度制备的硬碳负极材料的倍率性能对比图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,3 种材料均具有良好的倍率性能,随着电流密度的增大,材料比容量减少。但在大电流密度 2 000 mA/g 下仍然能保持较高的比容量以及良好的循环性能。而当回到低电流密度 50 mA/g 充放电时,材料比容量基本可以恢复到最初的状态。与 HC-1000、HC-1100 相比,HC-1200 具有更好的倍率性能,这得益于高温度下硬碳材料层间距变小,锂离子扩散的距离减小使其阻力减少,因此提高了材料的倍率性能。



1—HC-1000;2—HC-1100;3—HC-1200

(循环电流密度分别为:50、100、200、500、1 000、2 000、50 mA/g)

图7 不同炭化温度制备的硬碳负极材料的倍率曲线

4 结论

以核桃壳为原料,经过热处理-酸洗-炭化 3 步制得核桃壳基硬碳材料,通过 SEM、XRD、拉曼光谱对不同炭化温度的材料进行微观结构表征,通过氮气吸脱附测试分析其比表面积以及孔径分布。结果表明,随着炭化温度的升高,微孔数目减小,比表面积减小,硬碳材料层间距减小,首次充放电容量减小,首次库伦效率却随之升高。当炭化温度为 1 200℃ 时达到最大,为 72.5%。不可逆容量最小,且具有优良的循环性能以及倍率性能。以来源广泛、成本低廉的核桃壳为原料制备硬碳电极负极材料,实现了储能与环境友好共存的局面。核桃壳基硬碳负极材料的制备不仅减少化石燃料对环境的侵害,而且因其优良的大倍率充放电性能,使其未来在电动汽车上的应用发展不可估量。

(下转第 187 页)

单独使用,又可以与其他处理方法结合使用,如作为前处理方法可以提高废水的生物降解性^[13-14]。

笔者采用绿色环保技术——电化学法处理油田压裂返排液,同时将处理后的水用于聚合物压裂液配制,此研究使压裂返排液得到有效处理,降低压裂作业产生的废液对环境的污染,实现水资源的循环利用。

1 材料、试剂与仪器

材料与试剂:实验中所用的压裂返排液均来自国内某油田,外观呈黑色,有臭味;高锰酸钾、碳酸钠、亚硫酸钠、氢氧化钠,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;EM50、ZJ-2,均为工业级。

仪器:电动六速粘度计(ZNN-D6B),青岛同春石油石油仪器有限公司生产;节能COD恒温加热器(JHR-2),青岛金仕达电子科技有限公司生产;哈克MARS III旋转变仪(006-1322),德国赛默飞世尔公司生产。

2 实验方法

2.1 分析方法

化学需氧量的测定:采用重铬酸盐法(HJ 828—2017);矿化度的测定:采用重量法(SL 79—1994);粘度的测定:采用六速粘度计法。

2.2 压裂返排液处理条件优化

先将原水过滤,除去其中较大的悬浮物及颗粒物得到预处理水,再进行电化学处理;具体优化过程见第3部分。试验中以废水处理配制后的基液粘度和交联液粘度为评价指标,要求再配制的压裂液的基液粘度为10~50 mPa·s,交联液粘度 ≥ 150 mPa·s^[15]。

3 结果与讨论

3.1 电化学氧化处理压裂返排液工艺优化

经过预处理后的返排液色度高、有臭味、有一定粘度,无法配制聚合物压裂液,电催化氧化法通过阳极的高电位或阳极反应后产生的活性自由基降解或改性废水中未彻底破胶的有机物,降低废水色度,并通过产生的气体产生气浮作用去除悬浮物。同时,电化学反应时产生的中间体或自由基如 O_3 、 H_2O_2 、 $O_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$ 等强氧化剂或高级氧化基团具有降解污染物、脱色、杀菌作用^[1]。

3.1.1 电极优选

在电化学氧化法处理废水中,电极材料的选择对氧化效果至关重要,其不仅具有较高的直流电流效率,而且电极本身具有相当长的使用寿命^[16]。目前催化效率较好的电极有掺硼金刚石(BDD)电极、钛基二氧化铅电极、二氧化钨电极、二氧化锡电极等^[17]。

(上接第185页)

参考文献

- [1] 谭国武,邱建忠.能源与人类文明[J].现代物理知识,2007,19(2):67-69.
- [2] 雷永泉,万群,石永康.新能源材料[M].天津:天津大学出版社,2000:15-19.
- [3] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [4] And M W, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? (Chem. Rev. 2003, 104, 4245-4269. Published on the Web 09/28/2004.) [J]. Chemical Reviews, 2005, 105(3): 1021-1021.
- [5] Candelaria S L, Shao Y, Zhou W, et al. Nanostructured carbon for energy storage and conversion[J]. Nano Energy, 2012, 1(2): 195-220.
- [6] Shim J, Striebel K A. Electrochemical characterization of thermally oxidized natural graphite anodes in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(2): 862-867.
- [7] Hameed A, Gondal M A. Production of hydrogen-rich syngas using p-type NiO catalyst: A laser-based photocatalytic approach [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2005, 233(1): 35-41.
- [8] Jin H, Hong L, Huang X. Electrochemical behavior and microstructure variation of hard carbon nano-spherules as anode material for Li-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2007, 178(3): 265-271.
- [9] Zheng M, Liu Y, Xiao Y, et al. An easy catalyst-free hydrothermal method to prepare monodisperse carbon microspheres on a large scale[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(19): 8455-8459.
- [10] Brown S, Pyke D, Steenhof P. Electric vehicles: The role and importance of standards in an emerging market[J]. Energy Policy, 2010, 38(7): 3797-3806.
- [11] Li Y, Mu L, Hu Y S, et al. Pitch-derived amorphous carbon as high performance anode for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2016, 2: 139-145.
- [12] Wang H, Yu W, Shi J, et al. Biomass derived hierarchical porous carbons as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 188: 103-110.
- [13] Xiang J, Lv W, Mu C, et al. Activated hard carbon from orange peel for lithium/sodium ion battery anode with long cycle life [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 701 (Complete): 870-874.
- [14] Aurbach D, Eineli Y, Chusid O, et al. The correlation between the surface chemistry and the performance of Li-carbon intercalation anodes for rechargeable 'rocking-chair' type batteries[J]. Cheminform, 1994, 25(25): no-no. ■