

香烟过滤嘴基多孔炭/红磷复合材料的制备及其储锂性能研究

刘艳奇^{1,2,3}, 王 倩^{1,2,3}, 赵震霆^{1,3}, 张文强^{1,3}, 梅 毅^{1,2}, 廉培超^{1,2*}

(1.昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500; 2.云南省高校磷化工重点实验室, 云南 昆明 650500; 3.昆明黑磷科技服务有限责任公司, 云南 昆明 650500)

摘要: 以对环境有害且不可降解的香烟过滤嘴为碳源, 采用 KOH 活化法调控孔结构参数, 结合高温热处理和气相沉积法制备了香烟过滤嘴基多孔炭/红磷复合材料。通过 X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪及扫描电子显微镜表征了复合材料的组成及结构形貌, 并探讨了红磷负载量对多孔炭/红磷复合材料电化学性能的影响。结果表明, 香烟过滤嘴基多孔炭具有丰富的微孔结构, 其作为载体能有效缓解红磷在充放电过程中体积变化较大的问题, 多孔炭材料的引入大大提高了充放电比容量和循环性能。红磷负载量较低的 P/AK-C-2 复合材料具有较好的储锂性能, 在 100 mA/g 电流密度下其首次充电比容量为 798 mAh/g, 循环 50 次后仍可保持 674 mAh/g 的可逆容量。

关键词: 锂离子电池; 香烟过滤嘴基碳; 红磷; 复合材料; 负极材料

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)07-0148-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.07.031

Preparation of cigarette filter-based porous carbon/red phosphorus composites and study on their performance as anode materials for lithium-ion batteries

LIU Yan-qi^{1,2,3}, WANG Qian^{1,2,3}, ZHAO Zhen-ting^{1,3}, ZHANG Wen-qiang^{1,3},
MEI Yi^{1,2}, LIAN Pei-chao^{1,2*}

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. The Higher Educational Key Laboratory for Phosphorus Chemical Engineering of Yunnan Province, Kunming 650500, China; 3. Kunming Black Phosphorus Technology Service Co., Ltd., Kunming 650500, China)

Abstract: The chemical vapor deposition method combining with high temperature heat treatment is employed to fabricate porous carbon/red phosphorus composite materials, which uses spent cigarette filters as carbon source and KOH as active reagent. The structure and morphology of the composites are characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, N₂ adsorption/desorption test and scanning electron microscope. The influences of the loading amount of red phosphorus on the electrochemical properties of the composites are evaluated by constant current charge and discharge, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that cigarette filter-based porous carbon possesses abundant microporous structure, and the composite material obtained by using it as a carrier has better lithium storage performance. The first charge specific capacity is 798 mAh·g⁻¹ at 100 mA·g⁻¹. After 50 cycles, a reversible specific capacity of 674 mAh·g⁻¹ can be maintained still.

Key words: lithium-ion batteries; cigarette filter-based carbon; red phosphorus; composite material; anode material

单质磷用作二次电池负极材料具有较高的理论比容量(2 596 mAh/g), 可大大提高二次电池的能量密度, 是目前开发的具有较好发展前景的二次电池负极材料。黑磷是目前稳定性最好的磷单质, 然而黑磷在二次电池领域的应用仍受限于其苛刻的制备条件^[1], 目前尚没有工业化制备黑磷的报道。红磷是目前可规模化制备且稳定性相对较好的磷单质, 但红磷直接用作二次电池负极材料仍存在导电性差(1×10⁻¹⁴ S/cm)、充放电过程中体积变化较大(~300%)及易导致材料粉化脱落^[2]。为解决上述

问题, 通常将纳米红磷与导电性良好的多孔炭材料复合制备复合电极材料^[3-6]。

我国作为人口大国, 对烟酒的消费需求规模极为庞大, 每年数以万亿计的香烟过滤嘴被随意丢弃, 不但浪费资源, 还会带来环境问题^[7-9]。近期有研究表明, 经过简单的热处理可以将香烟过滤嘴转化为多孔碳材料, 用作超级电容器电极材料, 具有较好的超级电容性能^[10-11]。此外, 相关研究结果表明, 采用 KOH 处理碳可以丰富碳材料的孔结构, 有利于提升其储能性能^[12-13]。笔者在前人研究的基础上,

收稿日期: 2018-10-13; 修回日期: 2019-04-14

基金项目: 云南省自然科学基金(2016FB018); 云南省中青年学术技术带头人后备人才项目(2015HB022)

作者简介: 刘艳奇(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为磷系储能材料, 353255866@qq.com; 廉培超(1983-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为磷系新材料, 通讯联系人, lianpeichao@126.com。

以对环境有害且不可降解的香烟过滤嘴为碳源, KOH 为活化剂, 结合高温热处理和气相沉积法制备红磷/多孔炭复合材料, 并探讨其在锂离子电池领域的应用, 为香烟过滤嘴固体废弃物的高值化利用提供一条新途径。

1 实验部分

1.1 材料的制备

将 10 g 未经任何处理的香烟过滤嘴在氩气气氛下 850℃ 热处理 2 h, 将得到的产物多孔炭 (CPC) 浸泡在 6 mol/L 的 KOH 水溶液中, 其中, KOH 和多孔炭的质量比为 3:1。待样品干燥后, 在氩气气氛下 800℃ 热处理 2 h, 然后用 1 mol/L 的盐酸和去离子水反复洗涤产物, 待溶液的 pH 大约为 7 时, 100℃ 真空干燥 24 h, 所得样品即为活化后的香烟过滤嘴基多孔炭 (AK-C)。

红磷/活化后的香烟过滤嘴基多孔炭 (P/AK-C) 复合材料的制备方法如图 1 所示^[14]。将红磷和活化后的香烟过滤嘴基多孔炭按一定的比例封装在充满氩气的石英管中, 从室温升至 500℃ 并保温 12 h, 随后降温至 300℃ 保温 24 h, 最终自然冷却至室温。依次用 CS₂ 和无水乙醇多次洗涤反应产物并进行真空抽滤, 待抽滤结束后将滤膜置于真空干燥箱内 60℃ 干燥 24 h, 即得目标产物。将红磷和 AK-C 分别按质量比 1:2 和 1:1 进行封装, 并且将得到的复合材料标记为 P/AK-C-2 和 P/AK-C-1。

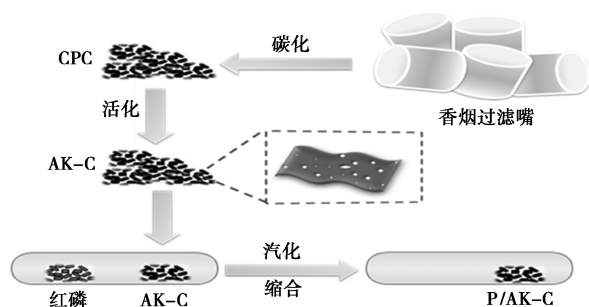


图 1 P/AK-C 复合材料的制备示意图

1.2 材料的结构形貌表征

利用 X 射线衍射仪和红外光谱仪对复合材料的结构组成进行表征。利用扫描电子显微镜对复合材料的微观形貌进行表征。利用比表面及孔径分析仪测试材料的比表面积和孔径分布。

1.3 材料的电化学性能测试

将 P/AK-C 复合材料、Super P 和聚偏氟乙烯

(PVDF) 按质量比为 70:20:10 的比例混合均匀, 加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 充分研磨制得料浆, 用刮刀涂布于集流体铜箔上, 100℃ 真空干燥 12 h, 冲压成 $\Phi 14$ mm 的极片, 以金属锂作为对电极和参比电极, 隔膜为 Whatman 公司生产的玻璃纤维滤纸膜, 电解液选用 1 mol/L 的 LiPF₆ 溶于碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的混合液 (体积比为 1:1)。采用新威电池测试系统进行充放电测试, 设置的电压范围为 0.01~2.5 V, 在电化学工作站上进行循环伏安测试, 扫描速率为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 红磷负载量对 P/AK-C 复合材料制备的影响

当温度高于红磷的升华点时, 由于毛细作用和压差作用, 气态红磷会沉积在 AK-C 丰富的孔洞中, 红磷和 AK-C 按质量比 1:2 和 1:1 反应前后对比图如图 2 所示。由图 2(a) 和图 2(b) 可以看出, P/AK-C-2 复合材料中大部分红磷已经沉积在 AK-C 的表面或孔洞中。而由图 2(c) 和图 2(d) 可以看出, 反应后的石英管管壁上有红磷沉积, 初步推测此时 AK-C 孔中的红磷负载量已经达到饱和。



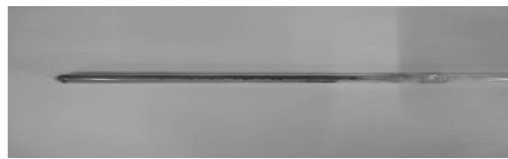
(a) $m(\text{红磷}):m(\text{AK-C})=1:2$ 反应前实物图



(b) $m(\text{红磷}):m(\text{AK-C})=1:2$ 反应后实物图



(c) $m(\text{红磷}):m(\text{AK-C})=1:1$ 反应前实物图



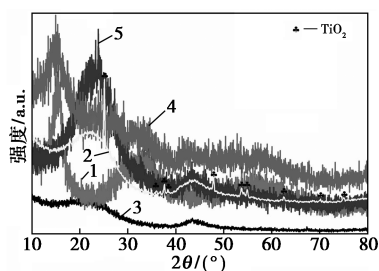
(d) $m(\text{红磷}):m(\text{AK-C})=1:1$ 反应后实物图

图 2 红磷和 AK-C 按质量比 1:2 和 1:1 反应前后对比图

2.2 P/AK-C 复合材料的结构形貌分析

2.2.1 XRD 分析

红磷、CPC、AK-C 及 P/AK-C 复合材料的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出, CPC 在约 23° 和 44° 出现的衍射峰对应的是石墨的 (002) 和 (100) 晶面^[15], 这 2 个峰呈弥散状且峰强较弱, 类似于石墨的二维结构, 一定程度上可以证明其无定形结构的本质。此外, 较宽的衍射峰还表明 CPC 的石墨化程度较低^[16]。与标准 JCPDS 卡片 (JCPDS No. 21-1272) 对比, 其他的衍射峰属于锐钛矿型 TiO_2 。这主要是因为香烟过滤嘴在制造过程中会添加 TiO_2 这种传统的漂白剂^[17]。与 CPC 相比, AK-C 的衍射峰明显有所减弱, 说明由于 KOH 刻蚀, 整齐的石墨层遭到破坏, 炭结构的有序度降低^[18]。此外, TiO_2 的衍射峰消失, 说明 KOH 活化过程除去了 CPC 中少量的 TiO_2 。红磷粉末出现了 3 个特征衍射峰, 在 15° 和 34° 出现的特征峰分别对应于 (013) 和 (318) 晶面, 在 56° 出现较弱的宽峰, 与文献^[19]中报道的结果一致。P/AK-C-2 复合材料的 XRD 图谱中没有出现明显的红磷特征峰, 这主要是由于纳米红磷基本都沉积在 AK-C 的孔洞中, 降低了红磷衍射峰的强度。而 P/AK-C-1 复合材料中的红磷的负载量高, 因此其 XRD 图谱中能够观察到较为清晰的红磷衍射峰, 但是与单一红磷的特征峰相比, 峰强还是有所减弱。



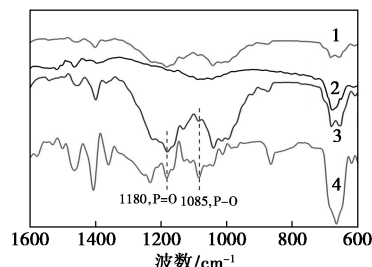
1—红磷; 2—CPC; 3—AK-C; 4—P/AK-C-1; 5—P/AK-C-2

图 3 CPC、AK-C、红磷和不同红磷负载量的 P/AK-C 复合材料的 XRD 图

2.2.2 FT-IR 分析

红磷、AK-C、P/AK-C-2 复合材料和 P/AK-C-1 复合材料的红外谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出, P/AK-C-1、P/AK-C-2 复合材料中出现的特征峰与单一红磷及 AK-C 基本相互对应, 在 1180 cm^{-1} 和 1085 cm^{-1} 处出现了 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 的伸缩振动峰^[20], 这是因为香烟过滤嘴中的醋酸纤维素具有较高的氧含量, 经过高温热处理和活化后, AK-C 中还会存在一定的氧, 而且样品在放置过程中也会

接触空气中的氧, 因而会产生上述化学键。在 1008 cm^{-1} 的位置没有发现 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键^[21], 表明红磷和 AK-C 之间没有键合作用。



1—红磷; 2—AK-C; 3—P/AK-C-2 复合材料; 4—P/AK-C-1

图 4 红磷、AK-C、P/AK-C-2、P/AK-C-1 复合材料的红外谱图

2.2.3 SEM 分析

为了更好地说明 P/AK-C 复合材料的制备过程, 对红磷、CPC、AK-C 以及不同红磷负载量的 P/AK-C 复合材料进行了 SEM 表征, 结果分别如图 5~图 7 所示。从图 5(a) 可以看出, 红磷颗粒的形状不规则, 粒径在 50 nm 左右。由图 5(b) 可以看出, 香烟过滤嘴经高温热处理后展现出了不规则的片层形貌, 与文献^[22]中报道的活性炭结构形貌十分相似。由于 KOH 起到刻蚀样品的作用, 部分碳骨架被消耗掉, 与 CPC 相比 AK-C 表面的孔洞更加明显。

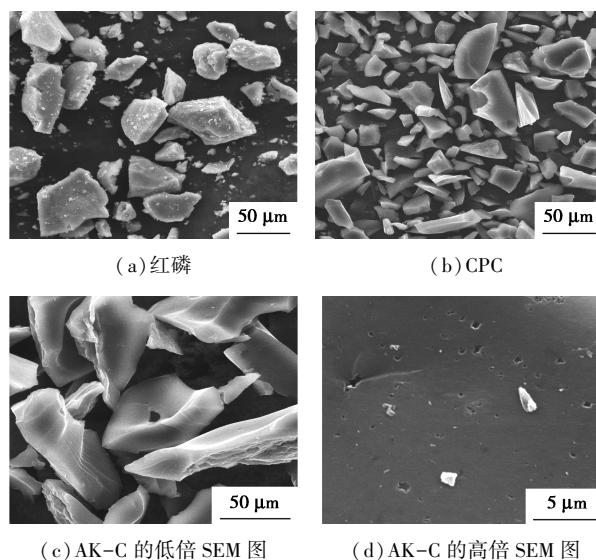
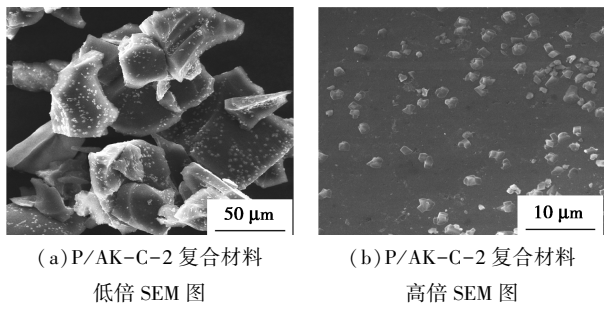


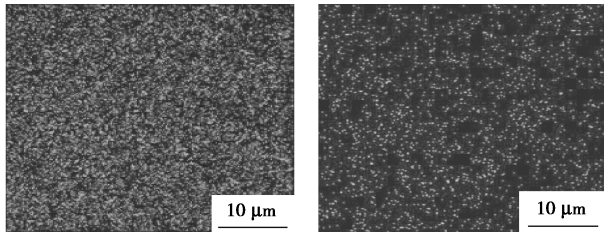
图 5 红磷、CPC、AK-C 的 SEM 图

P/AK-C 复合材料的颗粒的大小及尺寸分布情况与活化后的 AK-C 相比没有明显的变化。由图 6 可以看出, P/AK-C-2 复合材料的表面看起来比较“粗糙”, 这是由于红磷纳米颗粒沉积于 AK-C 内部丰富的孔洞中达到饱和后, 残余的纳米红磷在碳载



(a) P/AK-C-2 复合材料
低倍 SEM 图

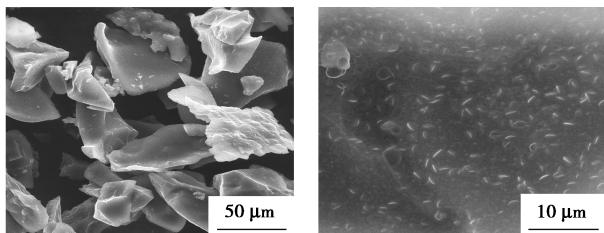
(b) P/AK-C-2 复合材料
高倍 SEM 图



(c) 磷元素分布图

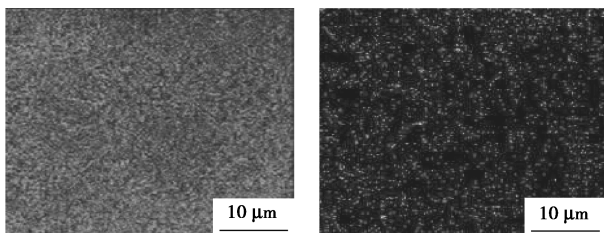
(d) 碳元素分布图

图 6 P/AK-C-2 复合材料的 SEM 图以及元素分布图



(a) P/AK-C-1 复合材料
低倍 SEM 图

(b) P/AK-C-1 复合材料
高倍 SEM 图



(c) 磷元素分布图

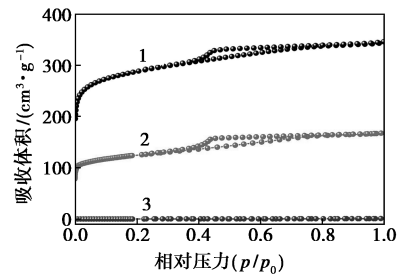
(d) 碳元素分布图

图 7 P/AK-C-1 复合材料的 SEM 图以及元素分布

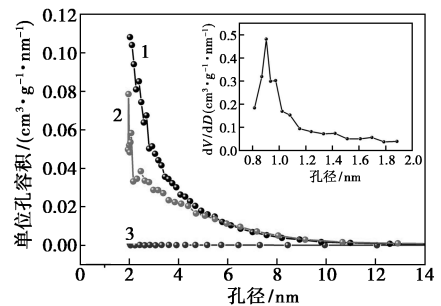
体的表面发生团聚造成的。对该复合材料进行元素面扫,能够看到磷元素均匀地分布在碳载体中。由图 7(a)和图 7(b)可以看出,P/AK-C-1 复合材料表面覆盖了大量红磷纳米颗粒,因而看起来表面相对“光滑”,图 7(d)的 mapping 图也充分证明了这一点。能谱分析结果中只有碳元素、磷元素、氧元素,表明 KOH 活化过程除去了 CPC 中少量的 TiO₂,与 XRD 分析一致。此外,从能谱分析结果中还可以看出,P/AK-C-2 复合材料中磷元素的质量分数为 25.71%,P/AK-C-1 复合材料中磷元素的质量分数为 61.42%。

2.2.4 氮气吸脱附测试及分析

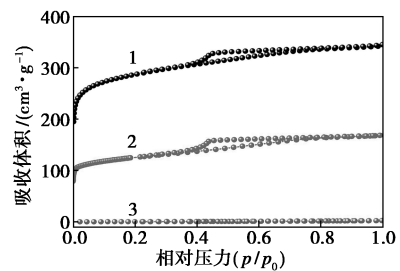
不同红磷负载量的 P/AK-C 复合材料、CPC 及 AK-C 的氮气吸脱附曲线和孔径分布如图 8 所示,其中微孔和介孔的孔径分布分别由 HK 和 BJH 模型计算得到。由图 8(a)可以看出,CPC 的吸脱附曲线可以被划分为典型的具有滞后环的 IV 型曲线,表明 CPC 同时存在微孔 (<2 nm) 和介孔 (2~50 nm)。经



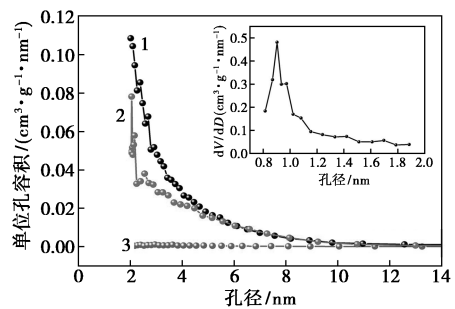
(a) CPC、AK-C 和 P/AK-C-2 氮气吸脱附曲线



(b) CPC、AK-C 和 P/AK-C-2 孔径分布图



(c) CPC、AK-C 和 P/AK-C-1 氮气吸脱附曲线



(d) CPC、AK-C 和 P/AK-C-1 孔径分布图

1—AK-C;2—CPC;3—P/AK-C

图 8 CPC、AK-C 和不同红磷负载量的 P/AK-C 复合材料的氮气吸脱附曲线及孔径分布 (插图为 AK-C 的微孔孔径分布图)

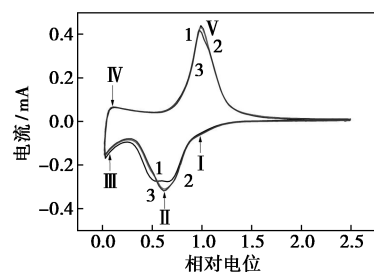
过活化后,AK-C 的氮气吸附量出现明显的上升,在负载红磷之后,不同红磷负载量的 P/AK-C 复合材料的氮气吸脱附曲线没有出现滞回环,并且复合材料的氮气吸附量急剧下降,表明红磷已经大量沉积在 AK-C 的孔洞之中。通过 BET 方程计算得到 CPC 的 BET 比表面积为 $462.207 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.259 \text{ cm}^3/\text{g}$,微孔和介孔孔容之比为 0.72(微孔和介孔孔容分别为 $0.187 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $0.072 \text{ cm}^3/\text{g}$),可以看出 CPC 是一种微孔非常丰富的碳材料。AK-C 的比表面积为 $919.192 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积为 $0.535 \text{ cm}^3/\text{g}$,其中微孔孔体积为 $0.433 \text{ cm}^3/\text{g}$,介孔孔体积为 $0.102 \text{ cm}^3/\text{g}$,相较于直接碳化得到的 CPC 各项参数均大幅度地提升。CPC 和 AK-C 的孔径分布跨越了微孔和介孔范围,从插图中能进一步清晰地看出 AK-C 的微孔主要集中在 0.9 nm 和 0.98 nm 。负载红磷之后,P/AK-C-2 复合材料的比表面积下降至 $1.949 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积下降至 $0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$,其中微孔孔体积下降至 $0.0002 \text{ cm}^3/\text{g}$;P/AK-C-1 复合材料的比表面积下降至 $2.194 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积下降至 $0.004 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。通过分析数据可以看出,红磷优先负载于多孔炭的微孔中,随后于介孔中负载。

2.3 P/AK-C 复合材料的储锂性能研究

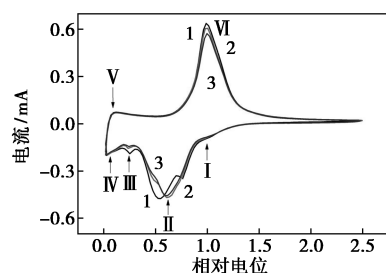
2.3.1 循环伏安测试

P/AK-C-2、P/AK-C-1 复合材料在扫描电压范围为 $0.01 \sim 2.5 \text{ V}$ 、扫描速率为 0.1 mV/s 的循环伏安曲线如图 9 所示。由图 9 可以看出,在首次负向扫描过程中,P/AK-C-2 复合材料的还原电流自 0.9 V 开始逐渐增大,在 $0.5 \sim 0.75 \text{ V}$ 的范围内出现了 2 个还原峰,这 2 个峰对应电解液分解形成 SEI 膜的过程^[23],这些不可逆反应会导致首次放充电过程中锂的不可逆损失,致使首次库伦效率较低。在随后的负向扫描过程中,在 $1.2 \sim 0.25 \text{ V}$ 的范围内出现了 2 个还原峰(峰 I、峰 II),表明 Li^+ 与复合材料中的红磷反应形成 Li_xP ($x=1-3$)^[24-25]。还原峰 III 出现在 0.2 V 到 0.01 V 的范围内,对应的是 Li^+ 嵌入 AK-C 的过程^[4]。由图 9(b) 可以看出,对应的是 P/AK-C-1 复合材料前 3 周的 CV 曲线,第 1 周循环在 0.7 V 和 0.5 V 左右出现的 2 个峰与 P/AK-C-2 复合材料类似,对应电解液分解形成 SEI 膜的过程^[23]。在后续的负向扫描过程中,在 1.2 V 到 0.25 V 的范围出现了 2 个还原峰(峰 I、峰 II),表明 Li^+ 与复合材料中的红磷反应形成 Li_xP ($x=1 \sim 3$)。在 0.25 V 出现的峰 III 代表 Li^+ 嵌入复合材料时红磷的活化过程。还原峰 IV 出现在 0.2 V 到 0.01 V

的范围内,对应的是 Li^+ 嵌入 AK-C 的过程^[4]。在正向扫描过程中,在 1 V 左右出现氧化峰,表明 Li^+ 逐渐从复合材料中脱嵌而出,从 Li_xP 化合物逐渐变为 Li_yP ($1 \leq y < x \leq 3$) 化合物。大约在 0.2 V 出现的峰对应于 Li^+ 从 AK-C 载体中脱嵌而出的过程。针对首周 CV 曲线,对比不同红磷负载量的 P/AK-C 复合材料,发现 P/AK-C-2 复合材料的还原电流更大一些,表明 P/AK-C-2 复合材料具有较大的首周不可逆比容量。值得注意的是,P/AK-C-2 复合材料的 CV 曲线在随后的循环测试中高度重合,说明在稳定的 SEI 膜形成后,该复合负极材料结构稳定且可逆性好。



(a) P/AK-C-2 复合材料



(b) P/AK-C-1 复合材料

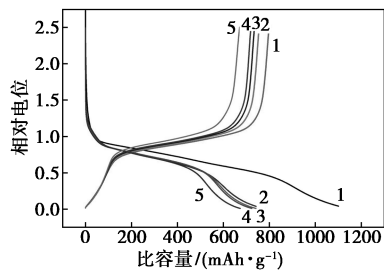
1—第 1 次;2—第 2 次;3—第 3 次

图 9 P/AK-C-2 复合材料和 P/AK-C-1 复合材料的循环伏安曲线

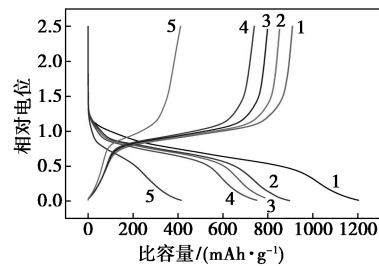
2.3.2 恒流充放电测试

在电压窗口为 $0.01 \sim 2.5 \text{ V}$ 、电流密度为 100 mA/g 时,P/AK-C-2、P/AK-C-1 复合材料的恒流充放电曲线如图 10 所示。由图 10(a) 可以看出,其首次放电比容量和充电比容量分别为 1144 mAh/g 和 798 mAh/g ,相应首次库伦效率为 69.8% ;恒流充放电循环 2 次后,库伦效率就超过了 97.5% ;经过 5 次循环后,库伦效率增加至 99% 以上,表现出优异的可逆性;经过 50 次循环后,充放电曲线整体呈现重合的趋势,表明该材料具有良好的循环稳定性。由图 10(b) 可以看出,在电流密度为 100 mA/g 下,P/AK-C-1 复合材料的首次放充电比容量分别为 1204 mAh/g 和 910 mAh/g ,首次库伦效率为

75.6%。P/AK-C-1 复合材料的比容量衰减明显,循环 10 次后,可逆比容量跌至 740 mAh/g;循环 50 次后比容量衰减为 415 mAh/g。2 种不同红磷负载量的 P/AK-C 复合材料都产生了较大的容量损失,首次不可逆比容量主要来源于 P/AK-C 复合材料表面 SEI 膜的形成以及 AK-C 中不可逆锂的嵌入,而且经过计算 P/AK-C-2 复合材料的首次不可逆比容量更大,与 CV 图中得出的结论一致。由于 P/AK-C-1 复合材料的红磷负载量较高,所以其比容量较高,但是暴露于碳载体表面的红磷颗粒会产生巨大的体积变化,造成材料粉化,因此其比容量衰减迅速,循环性能较差。通过对比分析,P/AK-C-2 复合材料具有更为优异的储锂性能。



(a) P/AK-C-2 复合材料



(b) P/AK-C-1 复合材料

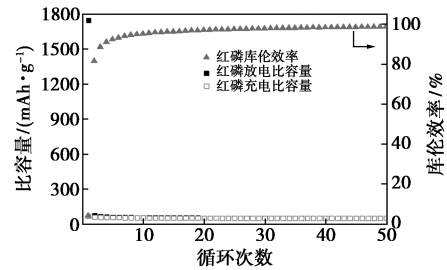
1—循环 1 次;2—循环 2 次;3—循环 5 次;
4—循环 10 次;5—循环 50 次

图 10 复合材料的恒流充放电曲线

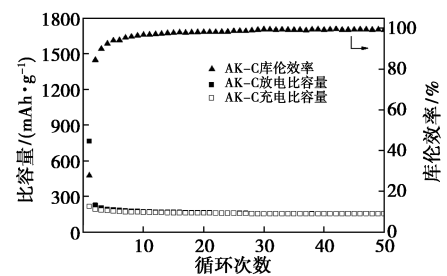
2.3.3 循环性能测试

红磷、AK-C、CPC 和不同红磷负载量的 P/AK-C 复合材料在 100 mA/g 电流密度下的循环性能图如图 11 所示。从图 11 中可以看出,红磷的首次放电比容量为 1 744 mAh/g,首次充电比容量仅为 67 mAh/g,循环 50 次后可逆比容量仅为 48 mAh/g,首圈库伦效率仅为 3.9%,这主要是由于单一红磷粉末在嵌脱锂过程中面临巨大的体积变化,造成材料从集流体上粉化脱落,比容量衰减迅速。CPC 的首次放电比容量为 492 mAh/g,首次充电比容量为 227 mAh/g,首周库伦效率为 46.1%,循环 50 次后可逆比容量为 212 mAh/g,相比于第 2 圈容量保持

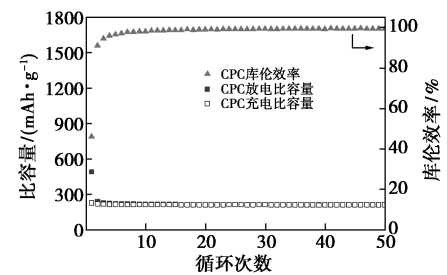
率为 96.4%。AK-C 的首次放电比容量为 757 mAh/g,首次充电比容量为 210 mAh/g,库伦效率仅为 27.7%。在首次充放电过程中,AK-C 具有较大



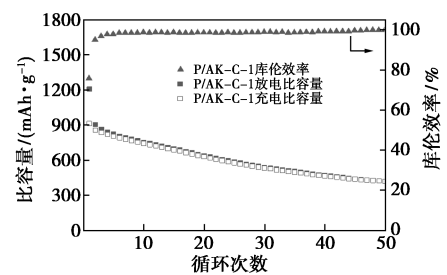
(a) RP 充放电曲线与库伦效率图



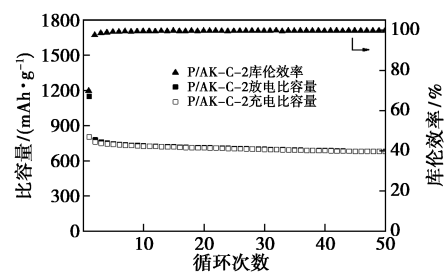
(b) AK-C 充放电曲线与库伦效率图



(c) CPC 充放电曲线与库伦效率图



(d) P/AK-C-1 充放电曲线与库伦效率图



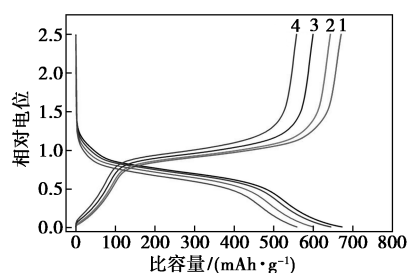
(e) P/AK-C-2 充放电曲线与库伦效率图

图 11 红磷、AK-C、CPC 和不同红磷负载量的 P/AK-C 复合材料的循环性能和库伦效率图

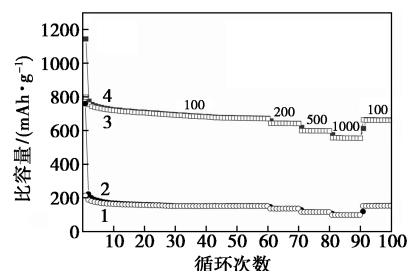
的不可逆比容量,这是因为 AK-C 在活化后具有高达 $919.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积,在形成 SEI 膜的过程中,消耗的电解质和有机溶剂的量相应增加,降低了电极材料的充放电效率,导致首次库伦效率较低。由于活化后的 AK-C 具有丰富的孔结构,在充放电过程中,锂不断地嵌入和脱出导致这些结构遭到破坏,从而可逆容量发生衰减,低于 CPC。P/AK-C-2 复合材料在 100 mA/g 电流密度下循环 50 次后比容量为 674 mAh/g ,容量保持率为 89.2% (与第 2 圈相比)。对比 2 种不同红磷负载量的 P/AK-C 复合材料,负载量低的 P/AK-C-2 复合材料有着相对较低的首圈容量和可逆容量,但是其循环性能良好,比容量没有明显的衰减。尽管 P/AK-C-1 复合材料的首圈容量随着红磷负载量的提升有所上升,但是其容量衰减迅速,50 次循环后由 910 mAh/g 衰减至 415 mAh/g 。在整个充放电过程中,P/AK-C-2 复合材料表现出良好的循环性能。但是对于 P/AK-C-1 复合材料来说,大量的红磷暴露于碳载体的表面,这部分红磷在嵌脱锂过程中体积逐渐膨胀,对材料的结构造成破坏,降低了其循环稳定性。

2.3.4 倍率性能测试

为了考察不同红磷负载量的 P/AK-C 复合材料在不同电流密度下的充放电性能,将经过 50 次恒流充放电测试(100 mA/g)的电池继续在不同的电流密度下(从 100 mA/g 到 1000 mA/g)进行测试,如图 12 所示。由图 12(a)可以看出,在小电流密度 100 mA/g 下,其可逆比容量高达 674 mAh/g ;当电流密度增加至 200 mA/g 和 500 mA/g 时,可逆比容量仍能保持在 643 mAh/g 和 599 mAh/g ,即使在 1000 mA/g 的大倍率条件下,仍旧保持着 558 mAh/g 。值得一提的是,当电流密度回到原来的小电流密度 100 mA/g 时,P/AK-C-2 复合材料表现出的比容量为 662 mAh/g ,相当于首次可逆比容量(第 51 次循环测试)的 98.2% 。图 12(b)和图 12(d)对比了 AK-C 和 P/AK-C 复合材料的倍率性能,当电流密度分别为 100 、 200 、 500 mA/g 和 1000 mA/g 时,AK-C 的可逆比容量分别为 147 、 131 、 111 mAh/g 和 94 mAh/g 。而 P/AK-C 复合材料在不同的电流密度下整体比容量都高于 AK-C,因此,红磷和碳材料的结合大大提升了材料的可逆容量。P/AK-C-2 复合材料的倍率性能图如图 12(b)所示。由图 12(b)可以看出,电池在不同的电流密度下分别循环 10 次,在第 100 次充放电测试中呈现出了 660 mAh/g 的高可逆容量。相比之下,P/AK-C-1 复合材料表

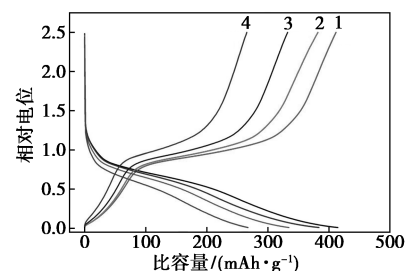


1—电流密度 100 mA/g ; 2—电流密度 200 mA/g ;
3—电流密度 500 mA/g ; 4—电流密度 1000 mA/g
(a) P/AK-C-2 复合材料充放电曲线

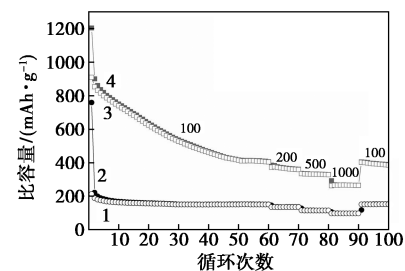


1—AK-C 充电; 2—AK-C 放电; 3—P/AK-C-2 充电;
4—P/AK-C-2 放电

(b) P/AK-C-2 复合材料倍率性能图



1—电流密度 100 mA/g ; 2—电流密度 200 mA/g ;
3—电流密度 500 mA/g ; 4—电流密度 1000 mA/g
(c) P/AK-C-1 复合材料充放电曲线



1—AK-C 充电; 2—AK-C 放电; 3—P/AK-C-1 充电;
4—P/AK-C-1 放电

(d) P/AK-C-1 复合材料倍率性能图

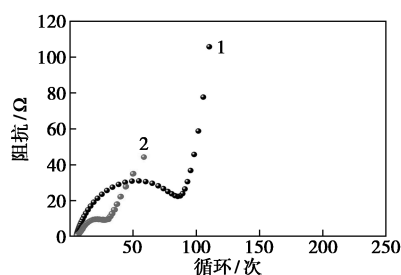
图 12 复合材料 P/AK-C-1、P/AK-C-2 充放电曲线与倍率性能图

现出较差的倍率性能,如图 12(c)所示,明显观察到从 200 mA/g 开始比容量衰减迅速。随着电流密度从 100 mA/g 增加到 200 、 500 mA/g 和 1000 mA/g 时,对应 P/AK-C-1 复合材料的比容量分别为 411 、 375 、 333 mAh/g 和 265 mAh/g ,远低于 P/AK-C-2

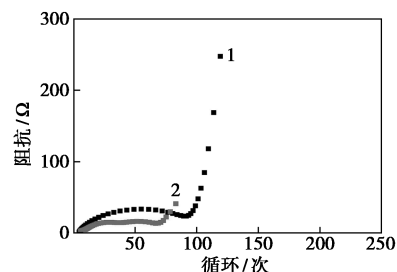
复合材料的比容量。

2.3.5 交流阻抗分析

P/AK-C 复合材料的交流阻抗图如图 13 所示。在 Nyquist 图中,中高频区域的半圆代表锂离子通过 SEI 膜的电阻和电化学反应过程中活性物质和电解质之间的电荷转移阻抗,低频区的直线代表锂离子在活性物质内部的扩散阻抗。从图 13 中可以看出,P/AK-C 复合材料随着循环次数的增加,其半圆直径阻抗减小,并最终趋于一个稳定值。其中,P/AK-C-2 复合材料的电荷转移电阻明显低于 P/AK-C-1 复合材料,这是由于红磷的电导率很低,磷质量分数越高,对应的电荷转移阻抗就越大,表明 P/AK-C-2 复合材料在循环过程中结构更加稳定,更有利于形成稳定的 SEI 膜。此外,AK-C 的存在明显提高了材料整体的电子电导率。



(a) P/AK-C-2 复合材料



(b) P/AK-C-1 复合材料

1—循环前;2—循环 100 次

图 13 P/AK-C 复合材料循环前以及循环 100 次后的交流阻抗图

3 结论

香烟过滤嘴基多孔炭丰富的孔结构能够有效地缓冲红磷充放电过程中的体积变化。因此,相较于单一红磷,制备得到的复合材料表现出更优的循环性能和倍率性能。结构形貌表征结果表明,经过 KOH 活化后,香烟过滤嘴基多孔炭的比表面积和孔体积明显有所提高,分别为 $919.19 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.535 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。电化学性能测试表明,P/AK-C-2 复合材料的循环性能和倍率性能明显优于 P/AK-C-1 复

合材料。当电流密度为 100 mA/g 时,P/AK-C-2 复合材料的首次可逆比容量为 798 mAh/g ,循环 50 次后比容量保持在 674 mAh/g 。在 1000 mA/g 的高电流密度下,其可逆比容量仍能高达 558 mAh/g ,远高于目前商业化应用的石墨类负极材料的理论比容量 (372 mAh/g),表明红磷/香烟过滤嘴基多孔炭复合材料具有较好的储锂性能。该研究结果为香烟过滤嘴固体废弃物的高值化利用提供了一条新途径,也为高性能、低成本磷基电极材料的制备奠定了基础,将促进磷基储能材料的产业化进程。

参考文献

- [1] Park C M, Sohn H J. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 (18): 2465-2468.
- [2] Stan M C, Zamory J V, Passerini S, et al. Puzzling out the origin of the electrochemical activity of black P as a negative electrode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (17): 5293.
- [3] Yuan D, Cheng J, Qu G, et al. Amorphous red phosphorus embedded in carbon nanotubes scaffold as promising anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 301: 131-137.
- [4] Yu Z, Song J, Gordin M L, et al. Phosphorus-graphene nanosheet hybrids as lithium-ion anode with exceptional high-temperature cycling stability [J]. *Advanced Science*, 2015, 2 (1-2): 1400020.
- [5] Li J, Wang L, Ren Y, et al. Distinctive slit-shaped porous carbon encapsulating phosphorus as a promising anode material for lithium batteries [J]. *Ionics*, 2015, 22 (2): 167-172.
- [6] Kim Y, Park Y, Choi A, et al. An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (22): 3045-3049.
- [7] Polanz S, Smarsly B, Schattka J H. Hierarchical porous carbon structures from cellulose acetate fibers [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14 (7): 2940-2945.
- [8] Soltani S M, Yazdi S K, Hosseini S. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure construction of mesoporous charred carbon from used cigarette filters [J]. *Applied Nanoscience*, 2014, 4 (5): 551-569.
- [9] Novotny T E, Hardin S N, Hovda L R, et al. Tobacco and cigarette butt consumption in humans and animals [J]. *Tobacco Control*, 2011, 20 (Suppl 1): i17-i20.
- [10] Ali Z, Tahir M, Cao C, et al. Solid waste for energy storage material as electrode of supercapacitors [J]. *Materials Letters*, 2016, 181: 191-195.
- [11] Lee M, Kim G P, Song H D, et al. Preparation of energy storage material derived from a used cigarette filter for a supercapacitor electrode [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25 (34): 345601.
- [12] Wang J, Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (45): 23710-23725.
- [13] Basta A H, Fierro V, EL-saied H, et al. 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100 (17): 3941-3947.

(下转第 157 页)

越的光吸收和光催化性能^[15-16]。

近几年,多元共修饰改性 TiO₂ 成为半导体光催化领域的研究热点之一,如 MoS₂/CdS/TiO₂^[17]、Ag/g-C₃N₄/N-TiO₂^[18]、C/N/S/TiO₂^[19] 等。多元共修饰物质间的协同效应能够更好地提高 TiO₂ 的光催化性能。基于石墨烯优异的导电性和较大的比表面积以及 BiOBr 的可见光响应和与 TiO₂ 匹配的能带结构,设计构建了石墨烯和 BiOBr 共修饰 TiO₂ 纳米管三元复合材料,提高了 TiO₂ 纳米管的光电化学和光催化性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

Ti 片(质量分数为 99.6%)、石墨粉、溴化钾(KBr,分析纯,质量分数为 99.0%)、硝酸铋五水合物(Bi(NO₃)₃·5H₂O,分析纯,质量分数为 99.0%),阿拉丁试剂公司生产;氧化石墨烯(GO)和有序 TiO₂ 纳米管阵列分别采用 Hummers 法^[20]和恒电位阳极氧化法制备^[21]。

1.2 BiOBr/石墨烯/TiO₂ 纳米管阵列的制备

1.2.1 水热法合成石墨烯/TiO₂ 纳米管阵列复合材料

将 3 mL 0.4 mol/mL 的 GO 溶液加入到 72 mL 的去离子水中,搅拌 30 min,转移至 100 mL 的聚四氟乙烯水热反应釜中,再将 65 mm×20 mm 的 Ti 片

放到水热反应釜中,在 200℃ 下水热处理 24 h。将得到的样品用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次后,在 70℃ 下干燥 3 h,即可得到石墨烯/TiO₂ 纳米管,记为 G-TNTAs。水热的目的是将氧化石墨烯还原,同时使 TiO₂ 纳米管晶化。作为对比,将同样大小阳极氧化的 Ti 片浸入含有 75 mL 去离子水的水热反应釜中,200℃ 下保持 24 h,洗涤后的样品记为 TNTAs。

1.2.2 连续离子沉积法制备 BiOBr/石墨烯/TiO₂ 纳米管材料

将 1 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于 20 mL 去离子水中,搅拌 30 min,使 Bi(NO₃)₃·5H₂O 均匀分散在水中,获得乳浊液 A。将 1 mmol KBr 溶解于 20 mL 去离子水中获得溶液 B,上述 2 种溶液均放置在 40℃ 水浴中。将石墨烯/TiO₂ 纳米管复合材料首先浸入溶液 A 中 2 min,并用无水乙醇冲洗,然后再浸入溶液 B 中 2 min,并用无水乙醇冲洗,上述操作重复 2 次,即可得到 BiOBr/石墨烯/TiO₂ 纳米管材料,标记为 BG-TNTAs。清洗的目的是去除物理吸附在 TiO₂ 纳米管上过量的离子。

1.3 样品表征

利用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 多功能 X 射线粉晶衍射仪(Cu 靶,40 kV,40 mA)对所得样品进行 XRD 测试分析。利用扫描电子显微镜 SEM(JEO LJ SM-700F,日本)观察分析样品的形貌。采用美国 PHI 公司生产的 PHI 5000C ESCA 系

(上接第 155 页)

- [14] Wang L, He X, Li J, *et al.* Nano-structured phosphorus composite as high-capacity anode materials for lithium batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(36): 9034-9037.
- [15] Qian J, Qiao D, Ai X, *et al.* Reversible 3-Li storage reactions of amorphous phosphorus as high capacity and cycling-stable anodes for Li-ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(71): 8931-8933.
- [16] Wang Y, Su F, Wood C D, *et al.* Preparation and characterization of carbon nanospheres as anode materials in lithium-ion secondary batteries[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(7): 2294-2300.
- [17] Pulis J, Wilson S A, Holter D. Degradation of cellulose acetate-based materials: A review[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 19(1): 152-165.
- [18] Hamzah Y, Umar L. Preparation of creating active carbon from cigarette filter waste using microwave-induced KOH activation [C]. *Journal of Physics; Conference Series*, Conference IOP Publishing Ltd, 2017, 853: 012027.
- [19] Zaug J M, Soper A K, Clark S M. Pressure-dependent structures of amorphous red phosphorus and the origin of the first sharp diffraction peaks[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 890-899.
- [20] Puziy A M, Poddubnaya O I, Martinez-Alonso A, *et al.* Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties[J]. *Carbon*, 2002, 40(9): 1493-1505.
- [21] Puziy A M, Poddubnaya O I, Martinez-Alonso A, *et al.* Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin [J]. *Carbon*, 2005, 43(14): 2857-2868.
- [22] Wang Y, Tian L, Yao Z, *et al.* Enhanced reversibility of red phosphorus/active carbon composite as anode for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 163: 71-76.
- [23] Li W, Yang Z, Jiang Y, *et al.* Crystalline red phosphorus incorporated with porous carbon nanofibers as flexible electrode for high performance lithium-ion batteries [J]. *Carbon*, 2014, 78: 455-462.
- [24] Marino C, Boulet L, Gaveau P, *et al.* Nanoconfined phosphorus in mesoporous carbon as an electrode for Li-ion batteries: Performance and mechanism [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(42): 22713-22720.
- [25] Marino C, Debenetti A, Fraise B, *et al.* Activated-phosphorus as new electrode material for Li-ion batteries [J]. *Electrochemical Communications*, 2011, 13(4): 346-349. ■