

碳材料用作钾离子电池正极材料的研究

杜广裕, 雷勇*

(上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要:作为锂离子电池(LIB)未来的替代品,钾离子电池(PIB)的发展前景广阔。为了研究碳材料制备钾离子电池正极的可行性,采用3种不同的碳材料(活性炭、碳纳米管及氮掺杂碳纳米管)分别进行氧化修饰对比实验,并进行了不同电流密度的电化学测试。测试结果表明,氮掺杂碳纳米管作为钾离子电池正极材料的性能最佳,具有优异的比容量($200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)和循环性能(在 1 A/g 的电流密度下,150次充放电循环后容量达到初始值的72%)。为碳材料及钾离子电池正极材料的发展提供了一种全新的研究思路。

关键词:钾离子电池;吡咯;正极材料

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)S-0108-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.S.023

Study on using carbon materials as cathodes of potassium ion battery

DU Guang-yu, LEI Yong*

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Potassium-ion battery (PIB) has been identified as a promising alternative to lithium-ion battery (LIB). In order to study the feasibility of preparing PIB cathode from carbon materials, activated carbon, carbon nanotube and nitrogen-doped carbon nanotube are respectively used to perform comparative experiments of oxidation modification and electrochemical measurement under different current densities. Among these three carbon materials, it is found that nitrogen-doped carbon nanotube after oxidation modification exhibits the best electrochemical performance as PIB cathode, with a high specific capacity ($200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) and an excellent cycling stability that the capacity remains 72% of the initial value after 150 cycles at 1 A/g . This work explores a new way for developing advanced PIB cathode materials.

Key words: potassium ion battery; pyrrole; cathode materials

为了改善现有的环境及能源问题,新能源及可再生能源逐渐受到社会各方面的关注。随着风能、潮汐能、地热能等多种形式的能源不断被开发利用,对相关绿色储能设备的需求也不断上升。尤其在近年来发展迅速的电动汽车领域,电池作为储能设备,其性能往往对电动汽车的续航、安全性等参数有着重要影响。电池对其他设备,尤其是可移动电子设备,也起着关键作用^[1]。

在现有的商业储能设备中,锂电池由于其能量密度大、循环寿命长等特点被广泛应用于各种场合,市场对锂电池的需求也飞速增长。但由于锂元素资源分布不均、储量有限,大大提高了锂离子电池的成本^[2],严重制约其未来的发展和应用^[3]。而与锂相似的钾元素不仅储量丰富,还具有电极电势低^[4]、电导率高^[5]等特点,被越来越多的研究者关注^[6]。钾和锂是同族元素,其化学性质相似,现阶段锂离子电池的研究对于钾离子电池有很大的参考价值,这也大大促进了钾离子电池的发展。

碳材料是一种常见的电池电极材料,在碳材料中掺杂氮元素也是一种常见的改性方法^[7-8],其优点在于可以提高材料的电导率^[9]和容量^[10]。本文在此基础上,通过混酸法在材料中加入含氧基团,以提升其电压窗口,从而用做正极材料。为了证明本实验所选材料的优越性,使用直采的活性炭(AC)、碳纳米管(NT)和实验合成的氮掺杂碳纳米管(NC)进行对比实验。此外,为了进一步得到最佳优化条件,本文对NC进行了退火温度梯度设计(650、950和1100℃)和氧化温度梯度设计(40、50、60、70℃)。

1 实验部分

1.1 NC的制备

选用成熟的模板法^[11]制备NC,其特点是简单快捷,并可通过对材料退火温度的调整来控制其氮含量。配制240 mL浓度为1 mol/L的盐酸溶液,在其中加入1.2 g的过硫酸铵(APS)和0.8 g的十六

收稿日期:2019-03-12;修回日期:2019-06-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21577086)

作者简介:杜广裕(1993-),男,硕士生,研究方向为纳米能源材料,dgyhhh@hotmail.com;雷勇(1970-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为表面纳米结构和纳米器件等,通讯联系人,yong.lei@tu-ilmenau.de。

烷基三甲基溴化铵 (CTAB)。将上述混合液在冰水浴中磁力搅拌 30 min, 得到均匀的白色悬浮液。随后, 向搅拌中的混合液中加入 1.6 mL 吡咯单体 (Py) 聚合 180 min, 期间注意保持聚合温度稳定在 0~4℃ 之间。待聚合完成后, 使用抽滤的方式收集黑色的沉淀物, 并使用去离子水清洗至洗液澄清且 pH 为中性, 从而得到管状的吡咯聚合物 (PPy)。将 PPy 完全干燥后磨成粉状, 然后置于氮气气氛的管式炉中恒温退火 2 h (升温速率为 5℃/min, 恒温温度 1 100℃)。

1.2 材料的氧化修饰

使用混酸法^[12]对材料进行氧化修饰, 可提升材料电压窗口。分别量取 15 mL 96% 的硫酸和 5 mL 70% 的硝酸, 将二者混合制得强酸溶液。随后, 称取 150 mg 碳粉 (NC 或其他碳源材料) 加入混酸中, 并在恒温 (50℃) 的磁力搅拌油浴锅中混合 60 min。待混合加热完成后, 将混合液稀释, 并离心清洗其中的黑色粉末至洗液 pH 为中性。最后, 再将得到的黑色粉末完全干燥。

1.3 材料的表征与电化学性能测试

粉末样品的扫描电镜和透射电镜分别使用 JEOLLTD 公司的 JEM-7500F 和 JEM-2100F 测试, BET 比表面积采用美国 TA 公司的 Q2000 进行氮气吸附脱附测试。

使用 2032 扣式电池测试电化学性能。首先, 将活性物质 (氧化后的 AC、NT、NC 等)、导电剂 (炭黑) 和粘结剂 (PVDF) 按照质量比为 8:1:1 混合, 随后加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 并研磨搅拌成浆; 接着, 将制好的浆均匀涂在铝箔上, 放入烘箱, 等材料完全干燥后取出并切片; 最终, 将成片的材料和钾片共同在氩气手套箱中组装成钾离子半电池。电池的电解液为 0.8 mol/L 的 KPF6 有机溶液 (PC 和 EC 体积比 1:1)。比容量相关的测试采用 Land 蓝电电池测试系统 (武汉蓝电电子有限公司) 完成, 循环伏安特性曲线通过 VMP3 多通道电化学工作站 (法国 Bio-Logic 公司) 测得。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜及透射电镜测试

图 1 是经氧化修饰的 NC 的扫描电镜和透射电镜图。可观察到 NC 的管状结构直径范围为 40~70 nm。这种形貌可以大幅度提高材料的比表面积, 有利于离子传输, 从而提高其电化学性能。此外通过 EDS 检测可以观察到, 材料中氧元素的分布与

材料的形态分布具有一致性, 可以充分证明氧元素通过酸化过程有效地进入到材料中。

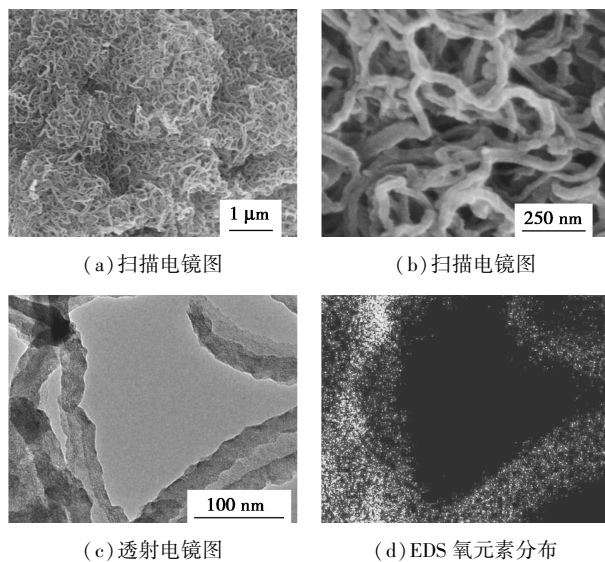


图 1 氧化后的 NC 的扫描电镜和透射电镜图

2.2 氮气吸附脱附测试

为了更好地比较各种材料的比表面积及孔径分布, 分别对 3 种经氧化的碳材料进行了氮气吸附脱附测试, 结果见图 2。由等温吸附脱附测试曲线可

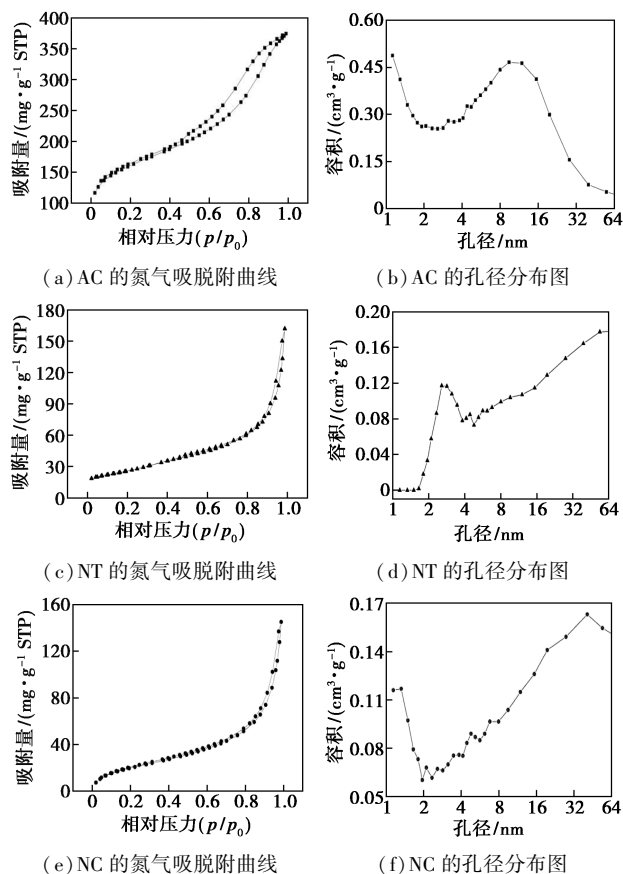


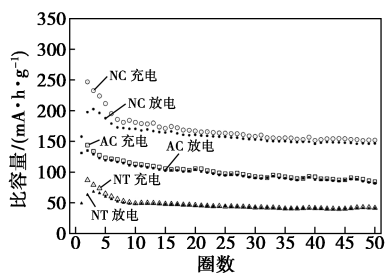
图 2 氧化后碳材料的氮气等温吸附脱附曲线和孔径分布

知,AC 的氮气吸附量远高于 NT 和 NC。AC 的比表面积高达 $546 \text{ m}^2/\text{g}$,而 NT 的比表面积为 $88 \text{ m}^2/\text{g}$;NC 的比表面积较 NT 高,为 $151 \text{ m}^2/\text{g}$ 。三者的孔径分布差异也较大,其中 AC 有丰富的微孔和介孔(孔径大都在 30 nm 以下)结构;而 NT 几乎没有微孔结构;与此同时,NC 的氮气等温吸附脱附曲线表明其具有 H3 型特征,其孔径分布图也证实了微孔和介孔的存在,这分别对应了石墨的层间距以及中孔管状结构。总的来说,合成的 NC 材料虽然比表面积和活性炭有着明显的差距,但仍有微孔和介孔结构的存在,BET 性能较直采的 NT 好。

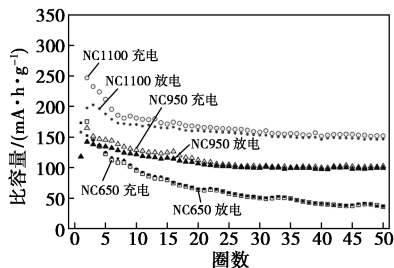
2.3 电化学性能测试

对 3 种经氧化的碳材料组装的半电池进行循环性能测试(电流密度为 50 mA/g ,电压窗口为 $1.2 \sim 4.2 \text{ V}$),得到图 3(a)。3 种不同碳源的材料中,比表面积最小且没有氮掺杂的 NT 性能最差,其初始放电比容量不到 $70 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,循环 50 次后衰减至 $40 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$;比表面积较大的 NC 性能最好,初始放电比容量达到 $200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,循环 50 次后衰减至 $146 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$;比表面积远超过 NC 的 AC 性能适中,但依旧和 NC 有着明显的差距。以上差异说明,氮元素的加入对碳材料的氧化修饰过程有促进作用,并且其对材料氧化修饰的增益效果可以弥补因比表面积造成的不足。

在合成 NC 的过程中,通过对退火温度的调控可以得到结晶度及氮含量不同的 NC,温度越高,结晶度越高,氮含量越低。将退火温度分别控制在 650 、 950 和 1100°C ,得到 NC650、NC950 和 NC1100,随后分别对 3 种材料进行恒温(50°C)氧化修饰,再进行循环性能测试(50 mA/g , $1.2 \sim 4.2 \text{ V}$),结果如图 3(b)所示。可以看出,结晶度最低的 NC650 和 NC950 的初始性能相当($145 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$),但 NC650 的稳定性更差,其比容量经 50 次充放电循环之后便降至 $36 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,远低于 NC950($100 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)。结晶度最高的 NC1100 的性能最好,这可能是由于氮的存在形式^[13]及结晶度的影响。其中,NC650 的氮含量最高,氮的存在形式有吡咯氮(N-5)、吡啶氮(N-6)和四元氮(NQ)3 种;NC1100 的 N 含量最低,其存在形式与 NC950 相同,只有 N-6 和 NQ 两种。值得注意的是,随着退火温度的升高,虽然氮的总含量下降,但是 NQ 的占比却在上升,并且这种上升趋势与材料性能表现相吻合,说明 NQ 占比的提升对材料的氧化修饰有促进作用。



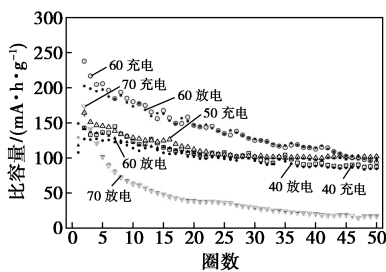
(a) 不同碳源材料修饰后的性能对比



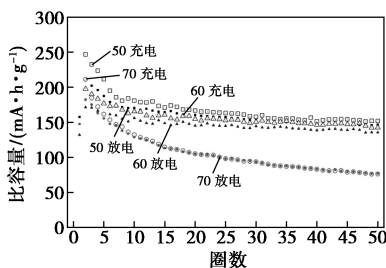
(b) 不同退火温度的 NC 性能对比

图 3 氧化后碳材料的电化学性能对比

用混酸修饰碳材料表面以加入含氧官能团的相关研究和机理已经有过报道^[14],但针对氧化修饰 PPy 电池正极材料的最佳修饰条件还有待探究。为了说明温度的影响,对结晶度稍低、氮含量更多的 NC950 选取了 4 个活化温度设置温度梯度实验;而对于结晶度更高、同时氮含量也最少的 NC1100 则选取了较高的 3 个活化温度。不同氧化温度碳材料的电化学性能见图 4。



(a) 不同活化温度的 NC950



(b) 不同活化温度的 NC1100

图 4 不同氧化温度碳材料的电化学性能对比

在恒温 60°C 的条件下,NC950 的初始比容量最高($202 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$),并且同 NC1100 的最佳性能相当。但是,修饰温度为 60°C 的 NC950 的稳定性比较差,

其性能曲线在46次循环后便与50℃的NC950形成“交叉”。反观初始容量较低的修饰温度为40和50℃的NC950稳定性更好,其中后者的性能更佳(初始放电比容量为142 mA·h/g,50次循环后为99 mA·h/g)。

修饰温度为50和60℃的NC1100性能十分接近,后者稍差(初始放电比容量为171 mA·h/g,循环50次后衰减至136 mA·h/g)。修饰温度为70℃的NC1100的初始放电比容量与60℃的相当,循环50次后衰减至77 mA·h/g。

用氧化后的NC进行循环伏安测试,得到图5(a)。可以看出,循环伏安曲线并没有突出的氧化还原峰。除第一次循环由固体电解质膜形成造成的不稳定外,后几次循环的容量递减,图形类似平行四边形。氧化后的NC仍表现出一定的赝电容^[15],表明材料的氧官能团进行法拉第反应且为表面控制型储能机制。从循环伏安曲线中反映的特征来看,氧化后的NC在大电流、快速充放电的条件下具有一定优势,这也同其在不同电流密度下的循环性能对比相吻合。如图5(b)所示,在50 mA/g的电流密度下,其保持率只有0.58(初始放电比容量为200 mA·h/g,150次充放电循环后衰退至116 mA·h/g),明显低于电流密度为1 A/g的0.72(初始放电比容量108 mA·h/g,150次循环后为78 mA·h/g)。

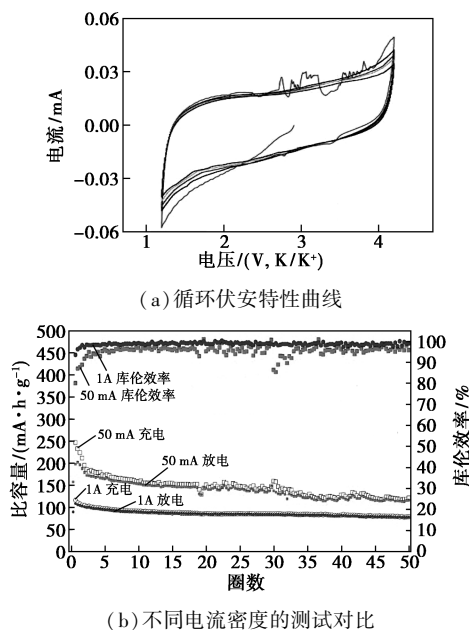


图5 NC循环伏安特性曲线及不同电流密度的电化学性能对比

3 结论

本文通过混酸法修饰碳材料,从而掺入氧元素

制成含氧碳,进而使得其在1.2~4.2 V的电压窗口下工作。通过不同碳源材料的对比及实验条件梯度设置,最终得到了理想的氧化NC材料。其合成使用Py做为原材料,并用模板法及合适的退火工艺进行形貌和氮含量控制,最后再以最优的氧化修饰条件修饰。这种氧化NC材料的初始比容量(电流密度50 mA/g)达到200 mA·h/g,经过150次充放电循环后仍有116 mA·h/g的比容量,同时在大电流下也有比较理想的容量保持能力。首次提出使用含氧NC材料制备钾离子电池正极的方式,这不仅为钾离子正极材料增加了一种选择,还为未来研制低成本离子电池带来了更多的思路及可能。

参考文献

- [1] Scrosati B, Hassoun J, Sun Y K. Lithium-ion batteries. A look into the future [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3287-3295.
- [2] Maier J. Nanoionics: Ion transport and electrochemical storage in confined systems [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(11): 805-815.
- [3] Wanger T C. The lithium future—Resources, recycling, and the environment [J]. *Conservation Letters*, 2011, 4(3): 202-206.
- [4] Kim H, Kim J C, Bianchini M, *et al.* Recent progress and perspective in electrode materials for K-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 8(9): 1-19.
- [5] 张鼎, 燕永旺, 史文静, 等. 钾离子电池研究进展 [J]. *化工进展*, 37(10): 79-87.
- [6] Zou X, Xiong P, Zhao J, *et al.* Recent research progress in non-aqueous potassium-ion batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(39): 26495-26506.
- [7] Zhao X, Tang Y, Ni C, *et al.* Free-standing nitrogen-doped cup-stacked carbon nanotube mats for potassium-ion battery anodes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(4): 1703-1707.
- [8] Liu C, Hu J, Yang L, *et al.* Low-surface-area nitrogen doped carbon nanomaterials for advanced sodium ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(17): 2142-2145.
- [9] Wang H, Zhang C, Liu Z, *et al.* Nitrogen-doped graphene nanosheets with excellent lithium storage properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(14): 5430-5434.
- [10] Shin W H, Jeong H M, Kim B G, *et al.* Nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes for lithium storage with extremely high capacity [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(5): 2283-2288.
- [11] Fu L J, Tang K, Song K P, *et al.* Nitrogen doped porous carbon fibres as anode materials for sodium ion batteries with excellent rate performance [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1384-1389.
- [12] Kyotani T, Nakazaki S, Xu W H, *et al.* Chemical modification of the inner walls of carbon nanotubes by HNO₃ oxidation [J]. *Carbon*, 2001, 39(5): 782-785.
- [13] Xu Y, Zhang C, Zhou M, *et al.* Highly nitrogen doped carbon nanofibers with superior rate capability and cyclability for potassium ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1720-1730.
- [14] Zhang G, Sun S, Yang D, *et al.* The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H₂SO₄/HNO₃ treatment [J]. *Carbon*, 2008, 46(2): 196-205.
- [15] Su F, Chee A, Poh K, *et al.* Nitrogen-containing microporous carbon nanospheres with improved capacitive properties [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 717-724. ■