

碳化温度对 MOF6 前驱体制备多孔碳材料作为锂电池正极材料性能的影响

陈坤^{1*}, 王慧², 夏薇¹, 李鹏¹

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580;

2. 青岛职业技术学院商学院, 山东 青岛 266555)

摘要:以金属 Zn 为中心离子、MOF6 晶体为前驱体制得纳米多孔碳纤维(PCNF)材料,分析了碳化温度对 MOF6 为前驱体制备多孔碳材料作为锂电池正极材料性能的影响。结果表明,所有试样孔径尺寸都介于 1~30 nm 范围内。PCNF-800 与 PCNF-900 材料经 BET 测试表明具有较小的比表面积与 BJH 总孔体积和较大的吸附平均孔径。当碳化温度上升后,试样基体内孔径降低,在材料中形成微孔。在 C-Co/CP 的截面形成条形分布的多层碳纤维,碳纸两侧都形成了具有紧密排列结构的 C-Co。PCNF-1000 材料具有明显低于其他 PCNF 材料的循环稳定性,在 1100°C 下制得的 PCNF-1100 材料可以作为锂电池正极材料的最佳选择。

关键词:碳化温度;前驱体;多孔碳材料;性能测试

中图分类号:TQ15

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0175-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.036

Effect of carbonization temperature on performance of MOF6-based porous carbon material for anode material of lithium battery

CHEN Kun^{1*}, WANG Hui², XIA Wei¹, LI Peng¹

(1.College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2.Business School, Qingdao Technical College, Qingdao 266555, China)

Abstract:Nanoscale layered porous carbon fiber (PCNF) material is prepared with Zn as the core ion and MOF6 crystal as the precursor.The influence of carbonization temperature on the performance of PCNF-based lithium sulfur battery is analyzed by experimental test method.Results indicate that the pore sizes of all samples are within the range of 1-30 nm.BET tests demonstrate that PCNF-800 and PCNF-900 materials have smaller specific surface area and BJH total pore volume, and larger adsorption average pore diameter. When the carbonization temperature rises, the pore diameter in the prepared sample matrix decreases and micropores are formed.A strip distribution of multi-layer carbon fiber is formed on the section of C-Co/CP, and C-Co with a tight arrangement structure is formed on both sides of the carbon paper.The cycling stability of PCNF-1000 material is obviously lower than that of other materials.PCNF-1100 material prepared at 1100°C is the best choice of anode material for lithium sulfur battery.

Key words:carbonization temperature; precursor; porous carbon materials; performance test

锂电池商业化应用方面依然存在稳定性差、容量快速衰减、使用寿命短等缺陷。锂电池的电极活性受正极材料性能的显著影响,必须对其正极材料进行优化设计^[1-3]。

多孔碳材料独特的结构性能受到众多学者的关注,到目前为止尚未开发出该材料的高效制备方法,并且实际制得的多孔碳材料只能形成一个非常单一的孔结构^[4-5]。研究人员采用金属有机骨架(MOFs)并在相对温和的反应条件制备得到了具有特殊孔结构以及高碳含量的多孔碳材料^[6]。将 MOF6[Zn₄O(BDC)₃]和咪唑甲醇进行碳化处理可以制得尺寸均匀的纳米多孔碳,经测试发现其具备

超级电容特性。这是由于碳化后的含氮网状金属有机骨架(IRMOF-3)中存在氮掺杂的纳米多孔碳结构,从而使其获得了很大的电容。通过 MOFs 方法制得的多孔碳材料可以达到更均匀的孔尺寸,这主要是因为 MOFs 具备良好有序排列的晶体结构^[7-9]。尤其是近年来采用 MOFs 制得的多孔碳材料已经成为 Li 电池材料的一个重要研究领域^[10]。这种多孔结构更有助于避免多硫化物发生分离的过程,从而促进离子的快速渗透,从而为 Li 电池提供具有高电导率的 C/S 电极材料。

笔者以金属 Zn 为中心离子并以 MOF6 晶体作为前驱体制备纳米多孔碳纤维(PCNF)材料,其中,

PCNF 导电材料是硫的宿主材料,由此制得硫电极。

1 实验内容

1.1 合成 MOF6

依次称量 1.67 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 0.332 g 对苯二甲酸 (H_2BDC , 质量分数 $\geq 99\%$), 再通过超声作用使其充分溶解到 30 mL DMF (分析纯) 试剂中得到混合溶液。之后, 将上述溶液加入反应釜内, 并置于 120℃ 的恒温干燥烘箱内持续反应 12 h。当反应过程结束后, 将反应釜自然冷却至室温并以 DMF 进行冲洗, 然后将得到的产物置于 120℃ 真空干燥箱内保持 12 h 获得 MOF6 晶体。

1.2 PCNF 制备

管式炉通氮气 1 h 后再加入所需质量的 MOF6 晶体粉末, 控制升温速率为 6℃/min 将其加热到 800、900、1 000、1 100℃ 四个温度下并分别保持 3 h, 得到的试样分别表示为 PCNF-800、PCNF-900、PCNF-1000、PCNF-1100, 各试样的降温速率都为 3℃/min。

1.3 硫正极材料制备

先将 PCNF 与 S 按照 7:2 的质量比加入球磨机内并使其达到均匀混合状态, 之后将其装入瓷舟中并采用管式炉将其升温到 155℃ 保温 6 h, 控制升温速率为 5℃/min, 之后以 3℃/min 速率降温到室温获得 PCNF 材料。接着按照设定质量比称取 PCNF、石墨烯(G)与 PVDF, 并与有机溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)在小烧杯内以搅拌方式完成相互混合得到浆料。把上述浆料涂覆于铝箔表面, 再将其放入 80℃ 真空烘箱中干燥处理 12 h, 由此制得硫正极材料。对正极材料进行滚压并在切片机上将其切割为外径为 16 mm 的正极片。

2 物相表征结果与分析

2.1 XRD 表征结果与分析

对 MOF6 晶体进行 XRD 表征, 结果如图 1 所示, 通过与标准卡片对比发现其峰位置和强度都相符合, 由此可以推断生成了 MOF6 晶体。对完成碳化处理的 MOF6 进行 XRD 表征, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, n 为 800 与 900 的试样存在很多 XRD 衍射峰, 其中在 31.8、34.5、36.3° 的位置生成 3 个强度较高衍射峰, 同时在 47.4、56.5、62.9° 与 69.1° 处形成较弱的衍射峰, 该测试结果和 ZnO 纳米颗粒各个结晶面的特征峰相符合。在 n 为 800 与 900 的情况下, 上述各个特征衍射峰都已经消失, 此

时只在 2θ 为 25° 与 44° 处存在 2 个馒头衍射峰。这是由于对 MOF6 进行碳化时, 会在 425~525℃ 温度范围内生成 ZnO, 当温度到达更高时, ZnO 则逐渐减少, 而金属 Zn 则会与 Ar 气一起挥发。同时还可以发现, PCNF-1000 与 PCNF-1100 试样的 XRD 谱图上形成了 25° 与 44° 处的 2 个衍射馒头峰, 这是由石墨碳形成的衍射峰。

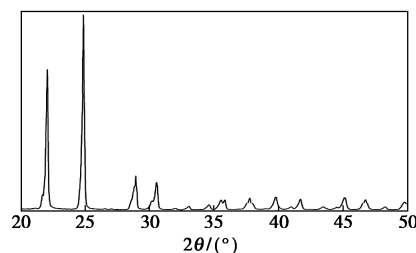
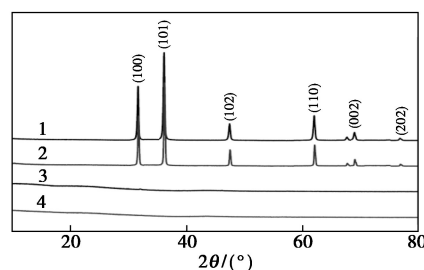


图 1 MOF6 样品 XRD 图谱



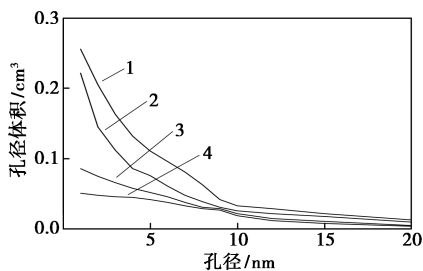
1—PCNF-800; 2—PCNF-900; 3—PCNF-1000; 4—PCNF-1100

图 2 MOF6 碳化后 XRD 图谱

2.2 BET 表征结果与分析

PCNF 试样经 BET 测试得到的孔径分布结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 所有试样孔径尺寸都介于 1~30 nm 范围内, 其中孔径量较少的是 PCNF-800 与 PCNF-900 二个试样, 其孔径分别集中于 1 nm 与 3 nm。孔径最大的是 PCNF-1000 试样, 其孔径尺寸主要分布于 3 nm, 同时还有许多孔径超过了 10 nm。PCNF-1100 试样孔径集中于 1 nm。 N_2 吸脱测试结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, PCNF-800 与 PCNF-900 试样具有较小的 BET 比表面积, 另外 2 个试样达到了较高的 BET 比表面积。经过更高的碳化温度处理后, 试样 BET 比表面积发生先增大后降低的变化规律。并且 BJH 累积总孔体积也发生了先升高后下降的变化规律, PCNF-800 与 PCNF-900 试样具有相对较小的 BJH 吸附累积总孔体积。对不同温度下的 BJH 吸附平均孔径进行比较可知, 当碳化温度提高后, 试样的平均孔径不断降低。这是由于在更高的碳化温度下金属 Zn 颗粒可以与 Ar 气一起挥发, 由此形成多孔碳骨架结构, 从

而增大了 PCNF-1000 的比表面积与总孔体积。



1—PCNF-800; 2—PCNF-900; 3—PCNF-1000; 4—PCNF-1100

图3 PCNF 孔径分布对比图

表1 PCNF 的 N₂ 吸脱附表征参数

碳化温度/ ℃	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
800	506.24	0.5024	5.7042
900	664.28	0.6864	5.8896
950	2628.21	2.5563	5.2234
1000	1965.37	1.4560	4.6320

由上述测试结果可知,PCNF-800 与 PCNF-900 材料经 BET 测试得到了较小的比表面积与 BJH 总孔体积,得到了较大的吸附平均孔径,因此对硫的承载能力有限,并不适合将其作为锂电池的正极材料进行应用;PCNF-1000 与 PCNF-1100 经 BET 测试发现得到较大的比表面积及孔径,同时 PCNF-1100 的 BJH 吸附累积总孔体积与 PCNF-1000 相比发生了降低,综合考虑认为,PCNF-1100 材料是制作锂电池正极材料的最佳材料。

2.3 热重(TG)表征结果与分析

对 MOF6 材料在氮气条件下的碳化过程进行 TG 测试,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,在测试阶段形成了 3 个质量损失阶段。当温度到达 300~400℃ 之间时,MOF6 达到了一个稳定的状态。考虑到该复合材料包含 ZnO 与碳质成分,温度升高至 500℃ 以上时将使碳发生氧化并生成 CO 与 CO₂ 气体而挥发掉,之后曲线进入相对平稳的变化阶段。从理论上分析,当温度到达 900℃ 之后,除了各类气体成分挥发以外,还会出现 ZnO 与 Zn 的蒸发现象。其中,还原得到的锌可以在 900℃ 温度下发生汽化并被 N₂ 带走。各试样的热重曲线如图 5 所示。由图 5 中可以看出,在温度升高至 150℃ 时硫发生了挥发,并且 PCNF-800 与 PCNF-900 试样达到了较大的失重速率。对总体变化趋势进行分析可知,当碳化温度上升后硫失重率发生了降低。其中,PCNF-

800 与 PCNF-900 的失重率为 78%,PCNF-1000 与 PCNF-1100 失重率为 75.9%,低于原先混合物含有的失重率。结果表明,当碳化温度上升后,试样基体内的孔径降低,同时在材料中形成了微孔,此时在微孔中存在部分硫。

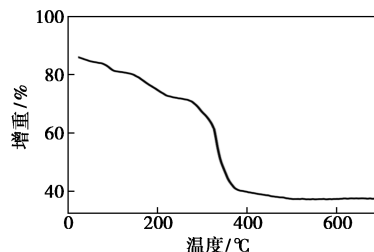
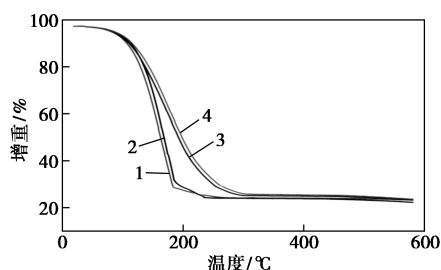


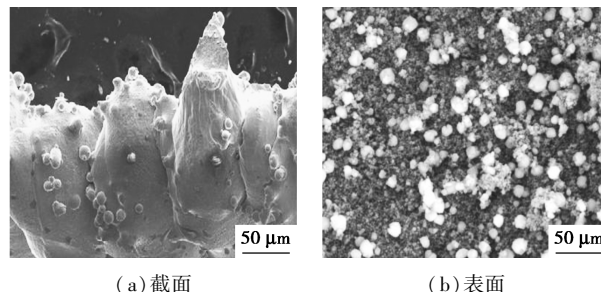
图4 MOF6 晶体的热重曲线



1—PCNF-800; 2—PCNF-900; 3—PCNF-1000; 4—PCNF-1100

图5 PCNF 的热重曲线对比图

900℃ 下对 PCNF 进行 3 h 热处理,再利用扫描电镜观察形成的 PCNF 的微观形貌,结果如图 6 所示。由图 6(a)可知,在 PCNF 的截面形成了条形分布的多层碳纤维,碳纸两侧都形成了具有紧密排列结构的 C-Co,并且还有部分 C-Co 生长进入了碳纤维之间。由图 6(b)可以看到,经过碳化处理的 ZIF-9 晶体与原先形貌基本一致,同时各晶体间呈紧密排列状态。



(a) 截面

(b) 表面

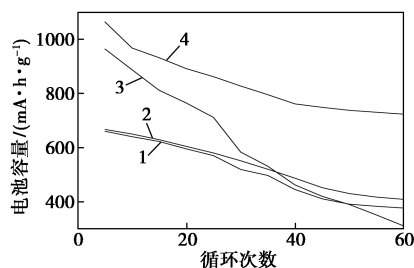
图6 PCNF 的 SEM 图

3 PCNF 电池电化学表征结果与分析

3.1 恒流充放电和循环稳定性

PCNF 各试样的电池的循环稳定性测试结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,PCNF-1000 材料的

循环稳定性明显低于其他材料,表现为当电池循环次数上升后,其放电比容量也产生了更大的波动,使材料无法保持稳定性。PCNF-800、PCNF-900 与 PCNF-1100 材料均达到优异的循环稳定性,而采用 PCNF-800 与 PCNF-900 试样制得的电池只能达到很低的放电比容量。根据以上分析可知,在 1100℃ 温度下制得的 PCNF-1100 材料可以作为锂电池正极材料的最佳选择。

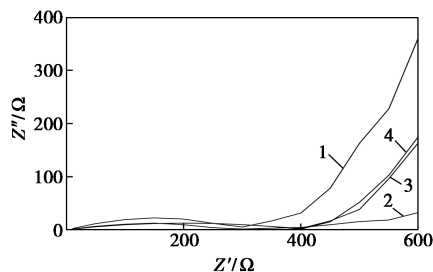


1—PCNF-800;2—PCNF-900;3—PCNF-1000;4—PCNF-1100

图 7 PCNF 材料电池循环稳定性图

3.2 交流阻抗 (EIS)

PCNF 试样的交流阻抗测试结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出,循环前各试样形成的交流阻抗曲线都是由半圆与斜线构成,半圆直径表示材料对电荷传输造成的阻碍作用,斜线表示硫在扩散过程中受到的阻力。通过对比可知,循环前试样中 PCNF-800 具有最大的电荷传输阻力,最小的是 PCNF-900,而 PCNF-1000 与 PCNF-1100 较为接近。经过循环处理后,试样的交流阻抗高频区 1 个半圆后迅速增加,这是由于经过循环后在电极表面生成了 SEI 膜。在上述各试样中交流阻抗最小的为 PCNF-900 材料,这是由于当温度到达 900℃ 时, ZnO 发生了还原得到单质 Zn 纳米颗粒,从而使电池获得更强的导电能力。



1—PCNF-800;2—PCNF-900;3—PCNF-1000;4—PCNF-1100

图 8 PCNF 材料的交流阻抗图

4 结论

(1) 试样孔径尺寸都介于 1~30 nm 范围内,

PCNF-800 与 PCNF-900 试样具有较小的 BET 比表面积,另外 PCNF-1000、PCNF-1100 试样具有较高的 BET 比表面积。PCNF-800 与 PCNF-900 材料经 BET 测试得到了较小的比表面积与 BJH 总孔体积,得到了较大的吸附平均孔径。当碳化温度上升后,试样基体内的孔径降低,在材料中形成了微孔。

(2) 在 C-Co/CP 的截面形成了条形分布的多层碳纤维,碳纸两侧都形成了具有紧密排列结构的 C-Co, 并且还有部分 C-Co 生长进入了碳纤维之间。

(3) PCNF-1000 材料明显低于其他材料的循环稳定性,在 1100℃ 温度下制得的 PCNF-1100 材料可以作为锂电池正极材料的最佳选择。其中交流阻抗最小的为 PCNF-900 材料。

参考文献

- [1] Wang Z, Wang B, Yang Y, *et al.* Mixed-metal-organic framework with effective lewis acidic sites for sulfur confinement in high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(37): 20999.
- [2] She Z W, Sun Y, Zhang Q, *et al.* Designing high-energy lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(20): 56056634.
- [3] 邵勤思, 颜蔚, 李爱军, 等. 铅酸蓄电池的发展现状及其应用[J]. *自然杂志*, 2017, 39(4): 258-264.
- [4] 陈云贵, 周万海, 朱丁. 先进镍氢电池及其关键电极材料[J]. *金属功能材料*, 2017, 24(1): 1-24.
- [5] Horcajada P, Gref R, Baati T, *et al.* Metal-organic frameworks in biomedicine[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 1232-1268.
- [6] Cai S, Wang X, Chen M, *et al.* Preparation and performance of metal-organic-frameworks-derived activated mesoporous carbon polyhedron with sponge-like structure for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(14): A2922-A2929.
- [7] Zhang S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231(2): 153-162.
- [8] Han L, Dong S, Wang E. Transition-metal (Co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(42): 9266-9291.
- [9] Liu W, Yin X B. Metal-organic frameworks for electrochemical applications[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 75(11): 86-96.
- [10] Liu J, Chen L, Cui H, *et al.* Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 45(43): 6011-6061.
- [11] Zhao X, Bu X, Zhai Q G, *et al.* Pore space partition by symmetry-matching regulated ligand insertion and dramatic tuning on carbon dioxide uptake [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1396-1399. ■