

多孔纳米碳球的制备及其电化学性能研究

闵丹^{1,2}, 彭川^{1,2}, 陈建^{1,2}, 李新跃^{1,2}

(1. 四川轻化工大学材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:以乙炔为碳源,采用CVD法在高温气体环境下裂解制备纳米碳球,进而以KOH为活化剂,将不同比例的KOH与纳米碳球混合进行热活化处理制备多孔纳米碳球,用于锂离子电池负极材料,碱碳比分别为2:1、3:1、4:1。通过SEM、TEM、XRD、BET等对制备的多孔纳米碳球的微观形貌和结构进行表征,通过恒流充放电测试仪对材料的电化学性能进行测试。结果表明:适当的碱碳比处理有利于提高材料的电化学性能,当碱碳比为3:1时制备的多孔纳米碳球具有较优的电化学性能,其在200 mA/g电流密度下的首次放电比容量能达到1163.5 mAh/g,首次充电比容量有930.5 mAh/g,库伦效率为79.98%,在循环100次后比容量维持在420 mAh/g,有较好的循环性能。

关键词:锂离子电池;负极材料;多孔纳米碳球;电化学性能

中图分类号:TM912

文献标志码:A

引言

21世纪以来,随着科学技术的不断进步与发展,人们对能源的需求越来越大,而大量的使用化石能源给环境带来了较为严重的污染。因此充分利用新能源,寻找并发展新能源的能量储存和转化的工具,成为一个亟待解决的问题^[1]。锂离子电池作为一种新型能源储能装置,具有较高的能量密度、更长的循环寿命和环境友好等优点,受到了广泛的关注^[2]。在锂离子电池中,负极材料有着举足轻重的作用,它的特性直接影响了锂离子电池的电化学性能。当前,研究较多的负极材料有锡基^[3]、硅基^[4]、钛基^[5-6]以及碳基材料^[7-8]等几大类,其中,利用率最高的是碳基负极材料。作为碳基负极材料的一种,石墨在负极材料市场上应用最为广泛,然而由于理论

比容量(372 mAh/g)较低,在一定程度上限制了其应用^[9]。因此,研究者们研发了许多新型的碳基材料,如碳纳米管^[10]、碳纳米纤维^[11]、石墨烯^[12]等。在众多碳基材料中,具有球形形貌的纳米碳材料具有高密度和优良的粒子迁移率等优点,可获得高功率密度、高体积能量和致密的电极层^[13]。而球形碳材料的比表面积小,表面缺陷少,其容量较低,制造多孔结构能够增大比表面积,给锂离子提供更多的存储空间,缩短锂离子扩散路径,提高容量,因此需要对碳材料进行表面改性,在材料表面制造更多的孔道结构,增加活性位点,提高其储锂性能^[14]。

Cao等^[15]通过热解处理废弃花生壳制备了一种具有微孔结构的多孔碳材料,在620℃处理下的多孔碳材料展现出良好的分散性、多孔结构以及较低的团聚现象,其在100 mA/g电流密度下具有608 mAh/g的可逆

收稿日期:2020-08-07

基金项目:自贡市新材料中小企业科技创新共享平台项目(2001)

作者简介:闵丹(1995-),女,四川乐山人,硕士生,主要从事化工新型材料方面的研究,(E-mail)1970715773@qq.com

通信作者:李新跃(1972-),男,重庆人,教授,主要从事高分子材料方面的研究,(E-mail)1336270264@qq.com

容量,20次循环后容量维持在418 mAh/g,库伦效率为98.9%,具有较好的循环性能。Guan等^[16]以大麻茎为原料,采用低温碳化和高温活化制备了具有多孔结构的活性炭,孔径大小以微孔为主,合理的孔径分布使其作为锂离子电池负极材料时在0.2 C电流密度下循环100次仍有495 mAh/g的可逆比容量,这为高容量锂离子电池负极材料开拓了新思路。

鉴于多孔碳材料具有热稳定性好、导电性好以及有丰富的孔道结构和较大的比表面积等特点^[17],本文采用CVD法以乙炔为碳源制备纳米碳球,用KOH作为活化剂后处理制备多孔纳米碳球,具有多孔结构的纳米碳球能储存吸附更多的锂离子,以提高其容量。当活化比例为3:1时,制备的多孔纳米碳球具有较优的电化学性能,其在200 mA/g的电流密度下的首次放电比容量能达到1163.5 mAh/g,首次充电比容量为930.5 mAh/g,库伦效率为79.98%,在循环100次后比容量维持在420 mAh/g。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇(AR)、氢氧化钾(AR)、浓硝酸(AR)均购于成都市科隆化学品有限公司,Super P(AR)购于瑞士特密高有限公司,乙炔气体购于自贡鼎泰能源有限公司。

集热式磁力加热搅拌器(型号DF-101S,金坛市医疗仪器厂)、普通管式炉(型号OTF-1200X,合肥科晶材料技术有限公司)、分析天平(型号XA205DU,梅特勒-托利多国际有限公司)。

1.2 材料的制备

以乙炔为碳源,在管式炉中以100 mL/min速率通入乙炔气体,以5 °C/min的升温速率升温至600 °C,合成时间为1 h,制备出纳米碳球,记为原样。按照碱碳比2:1、3:1、4:1称取KOH和纳米碳球,充分混合均匀后将其置于管式炉中进行热活化处理,在氮气氛围中以5 °C/min的升温速率升温至800 °C,保温2 h。取出用去离子水洗涤至中性后用过量浓硝酸在80 °C油浴锅中处理2 h,再次用去离子水洗涤至中性,最后把样品放于真空干燥箱中80 °C干燥12 h,制得的样品分别记为PC-2、PC-3、PC-4。

1.3 扣式电池组装

将制得的多孔纳米碳球、导电剂Super P、CMC按照质量比80:10:10的比例研磨成均匀粘稠的浆料,再将浆料均匀涂覆在洁净的铜箔上,干燥后打孔制成直径12 mm的极片。以金属锂片为对电极,1 mol/L LiPF₆/

EC + DEC + DMC(体积比1:1:1)混合液为电解液,使用Celgard 2400为隔膜,在水氧含量均小于0.1 ppm的充满高纯氩气的手套箱中组装成CR2032型扣式电池。

1.4 材料表征及电化学性能测试

采用德国布鲁克AXS公司D2 PHASER型X射线衍射分析仪对样品进行物相分析,以Cu靶为辐射源($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压40 kV,管电流30 mA,扫描速度2 °/min,步长0.02°,扫描范围为10° ~ 80°。利用TESCAN公司的Quanta 450 FEG型场发射扫描电镜观测样品的微观形貌、颗粒大小以及颗粒分散聚集程度等。采用美国FEI公司的FEI tecnai G2 F20型透射电镜观测样品的无定型碳层厚度与石墨化碳层情况,以及表面的缺陷情况。利用美国Thermo Scientific公司的DXR型拉曼光谱仪分析样品在改性前后的石墨化程度和缺陷情况。采用贝士德仪器科技有限公司的3H-2000PM2型仪器来测定纳米碳球在多孔化前后的比表面积及孔的分布。

采用蓝电电子股份有限公司的CT2001A型电池测试系统对CR2032扣式电池进行恒流充放电测试,测试条件为:室温25 °C大气条件下,充放电电压范围为0.005 V ~ 3 V,倍率测试时电流密度选取50 mA/g、100 mA/g、200 mA/g、500 mA/g、1000 mA/g、2000 mA/g、50 mA/g,每个电流密度下循环10次;循环稳定性测试时电流密度选取200 mA/g,循环100次。

2 结果与讨论

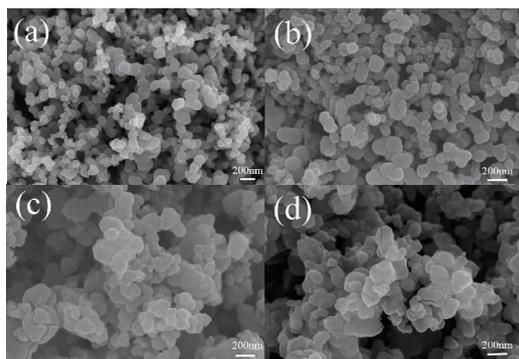
2.1 材料表征分析

2.1.1 形貌分析

不同碱碳比处理的纳米碳球的SEM图如图1所示。其中,图1(a)为原样纳米碳球的形貌图,从中可以看出制备的纳米碳球的分布和颗粒尺寸均匀,分散性较好,形状为规则的球形;图1(b)~图1(d)为不同碱碳比处理的纳米碳球的形貌图。在KOH处理时,于氮气环境下,当环境温度上升到350 °C到550 °C时,KOH开始溶解(溶解温度360 °C),分解为K₂O和H₂O;当温度升到600 °C时,钾元素以K₂CO₃和K₂O的形式存在;随着温度的继续上升,K₂CO₃和K₂O与C发生反应并生成钾单质与CO₂;当温度上升到762 °C时,钾单质汽化并且在碳材料的基体上产生新的空隙及孔洞^[18]。因此可以看出,经过KOH处理后的材料表面较为粗糙,随着处理程度的提升,材料表面的刻蚀程度也在加深,增加了相应的孔道结构和表面缺陷,可以提升材料的储锂能力。同时,材料

球形的形貌有利于缩短锂离子的扩散路径,增大材料与电解液的接触,提高锂离子的迁移速率,改善其倍率性能。

降,表明多孔纳米碳球的结晶程度相对较低,其晶体结构存在更多的缺陷。



(a) 原样;(b) PC-2;(c) PC-3;(d) PC-4

图1 纳米碳球的 SEM 图

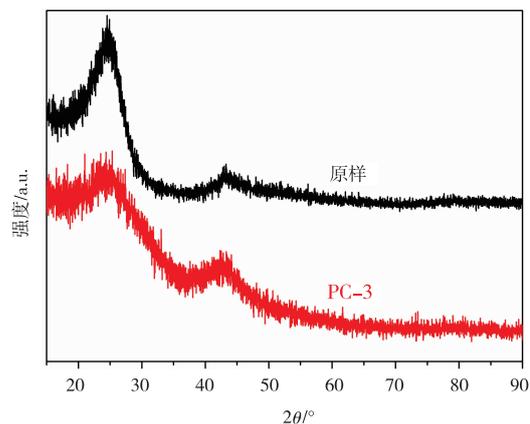


图3 原样和 PC-3 的 XRD 图

2.1.2 结构分析

PC-3 在透射电子显微镜下 3 种不同放大倍率得到的微观结构图像如图 2 所示。从图 2 可以看出,多孔纳米碳球为非结晶型碳材料,碳层表面凹凸不平,表面存在较多的缺陷,产生了更多的活性位点可供锂离子存储,有利于锂离子的嵌入与脱出,使其表现出优异的电化学性能。

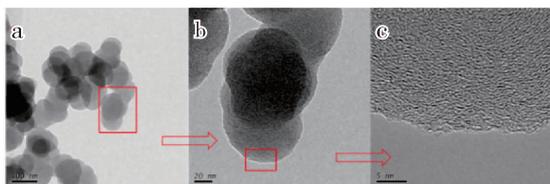


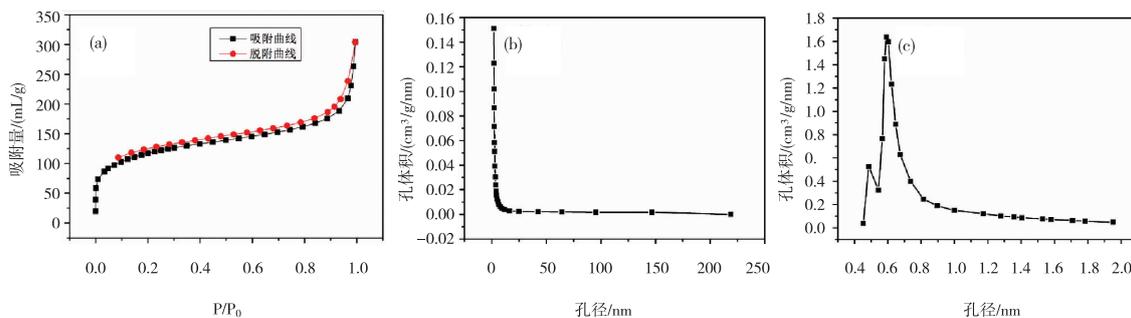
图2 活化后纳米碳球的 TEM 图

2.1.3 X 射线衍射分析

图 3 为原样及 PC-3 的 XRD 图。由图 3 可知,KOH 处理前后样品均在 2θ 为 26° 和 42° 时出现了碳的基本峰,分别对应碳的(002)晶面和(100)晶面。由于纳米碳球大部分为非结晶型碳,处理后碳的(002)晶面峰明显下

2.1.4 多分子层吸附(BET)

BET 数据分析是使用多点法测试比表面,用 N_2 做吸附质,测得吸附值。没有经过处理的纳米碳球比表面积为 $33.5821 \text{ m}^2/\text{g}$ 、PC-2 比表面积为 $391.8720 \text{ m}^2/\text{g}$ 、PC-3 比表面积为 $691.3839 \text{ m}^2/\text{g}$ 、PC-4 比表面积为 $747.5868 \text{ m}^2/\text{g}$,这表明随着 KOH 处理程度的加深纳米碳球的比表面积逐渐提升,缺陷程度有较大提升,比表面积较大有利于电解液的浸润,增加材料的反应活性位点,提高材料的利用率。选取 PC-3,对其作等温吸脱附曲线与孔径分布图,如图 4 所示。从图 4(a)和图 4(b)可知,材料的孔洞绝大部分为微孔和介孔结构;从图 4(c)中的微孔孔径分布可以看出所有孔径小于 2 nm ,且大致集中在 $0.5 \text{ nm} \sim 0.7 \text{ nm}$,说明 KOH 处理后的材料主要以微孔为主。由此可以得出,纳米碳球经过 KOH 处理后增加了材料表面的多孔结构,且这些多孔结构为锂离子脱嵌提供了更多的存储空间,减小了锂离子在材料中的扩散距离,促进了锂离子的传输,对材料表现出的电化学性能有促进作用。



(a) 等温吸脱附曲线;(b)-(c) 孔径分布

图4 等温吸脱附曲线与孔径分布图

2.1.5 拉曼分析

图 5(a) 和图 5(b) 分别表示原样纳米碳球与 3:1 活化后的多孔纳米碳球的拉曼曲线图。图 5 中, D 峰 (1300 cm^{-1} 左右) 代表碳原子的晶格缺陷, G 峰 (1580 cm^{-1} 左右) 代表碳原子在 sp^2 轨道杂化的伸缩振动, I_D 与 I_G 的相对比值是表现样品的无序程度和缺陷情况。未处

理纳米碳球的 I_D/I_G 值为 1.06, 处理之后 I_D/I_G 值升至 1.83, 由此可知 KOH 处理后的纳米碳球的无序程度和缺陷程度都远远大于原样的纳米碳球。晶体结构缺陷越多, 则材料的储锂活性位点越多, 其储存锂离子的能力就越强。

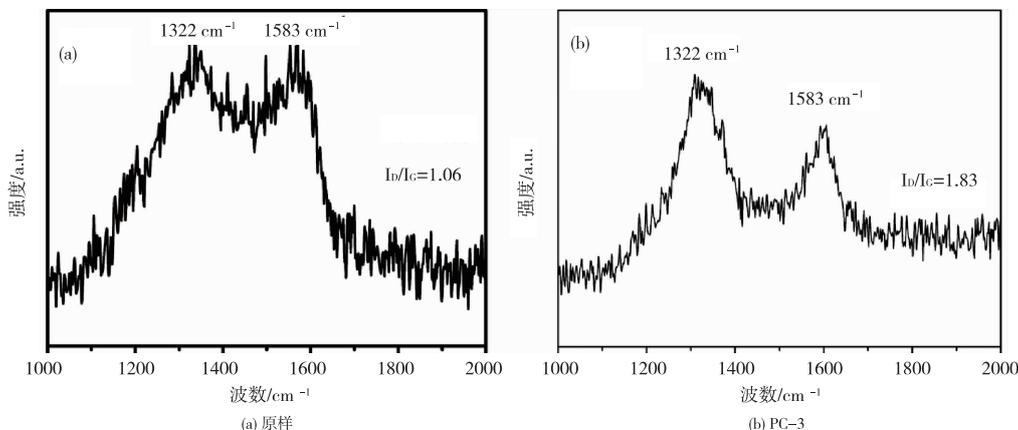


图 5 纳米碳球的拉曼光谱

2.2 电化学性能分析

2.2.1 首次充放电性能分析

原样和 PC-2、PC-3 及 PC-4 在 200 mA/g 电流密度下的首次充放电曲线如图 6 所示。由图 6 可知, 原样纳米碳球和 PC-2、PC-3、PC-4 的首次放电比容量分别为 505 mAh/g 、 971 mAh/g 、 1163.5 mAh/g 、 986.3 mAh/g , 首次充电比容量分别为 503 mAh/g 、 508.6 mAh/g 、 930.5 mAh/g 、 699.8 mAh/g , 库伦效率分别为 99.6% 、 52.38% 、 79.98% 、 70.95% 。多孔纳米碳球的首次充放电容量均高于未处理的纳米碳球, 多孔纳米碳球的库伦效率较低, 表明其不可逆容量较大, 这是由于形成了固体电解质界面膜并发生了不可逆的插锂反应^[19]。PC-3 具有较高的首次充放电容量, 这可能是由于此碱碳比下材料的活化程度较好, 孔的分布及孔道结构较为均匀, 使得锂离子迁移更加顺畅, 便于锂离子的脱嵌, 从而提高了其首次充放电容量。

2.2.2 循环性能分析

原样和 PC-2、PC-3 及 PC-4 在 200 mA/g 电流密度下循环 100 次的比容量变化如图 7 所示。由图 7 可知, 经过不同碱碳比处理得到的多孔纳米碳球的比容量均高于原样的比容量, PC-2、PC-3、PC-4 在循环 100 次后比容量分别为 316 mAh/g 、 420 mAh/g 、 410 mAh/g , 这说明多孔结构的纳米碳球为锂离子提供了更多的存储空间, 拥有更高的比容量。其中, PC-2 和 PC-4 的循环性能均

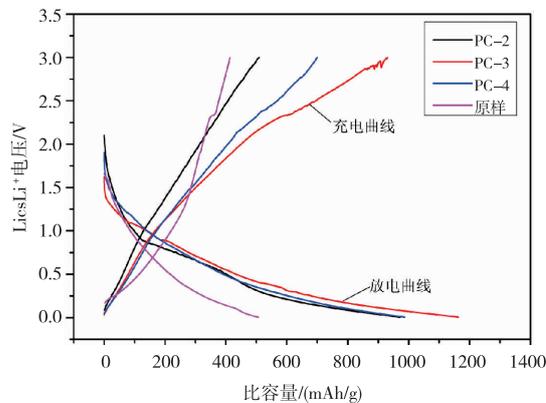


图 6 原样和不同碱碳比处理的多孔纳米碳球的首次充放电曲线图

不如 PC-3, 这可能是由于碱碳比过大或过小都不利于孔道的形成, PC-2 可能是由于 KOH 处理程度不够, 其内部的孔洞没有完全形成, PC-4 则可能是 KOH 处理程度过大, 其表面孔隙过大, 充放电时结构不稳定, 从而出现内部结构的坍塌, 阻碍锂离子的迁移, 导致材料的循环性能下降。

2.2.3 倍率性能分析

为表征材料在不同功率密度下的性能, 将原样与 PC-2、PC-3、PC-4 分别在 50 mA/g 、 100 mA/g 、 200 mA/g 、 500 mA/g 、 1000 mA/g 、 2000 mA/g 、 50 mA/g 下进行充放电测试, 其倍率性能如图 8 所示。由图 8 可以看出, 随着电流密度的增大, 材料的比容量会出现不同程度的降

低,且在小电流密度下材料的稳定性不及大电流密度。相比原样,PC-2、PC-3、PC-4的容量较高,但是衰减程度会更大一些,这是由于多孔的结构虽然能提供更多的锂离子存储空间,提高比容量,但是也会造成一定的容量衰减。

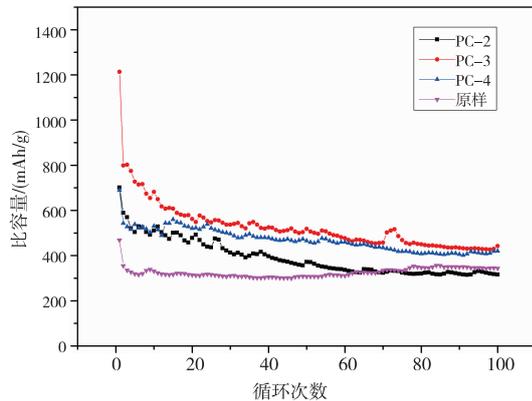


图7 原样和不同碱碳比处理的多孔纳米碳球的循环性能图

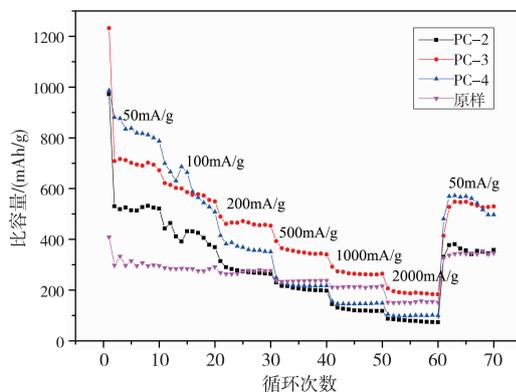


图8 原样和不同碱碳比处理的多孔纳米碳球的倍率性能图

2.2.4 交流阻抗分析

图9为原样与PC-2、PC-3、PC-4的交流阻抗对比图,其阻抗曲线分别由中高频区的半圆和低频区的斜线组成。由图9可知,PC-3在高频区的半圆直径和低频区的斜率较小,电荷传递电阻较小。阻抗小,锂离子迁徙速率相对较快,从而在一定程度上提高了材料在放电过程中的比容量,改善了电池的循环稳定性,因此其具有较好的电化学性能。

3 结束语

本文以乙炔为碳源,采用CVD法制备出分散均匀的纳米碳球,进而用KOH热活化处理成功制备出多孔纳米碳球,KOH处理为纳米碳球的表面增加了更多的缺陷和孔道结构,使其作为锂离子电池负极材料时为锂离子

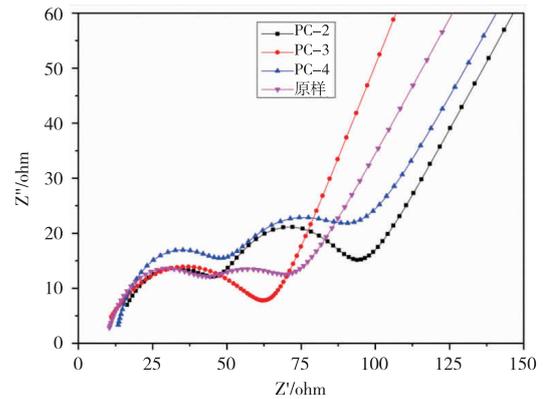


图9 原样和不同碱碳比处理的多孔纳米碳球的交流阻抗图

子提供了更多的储锂活性位点,提高其电化学性能。对不同碱碳比处理制备的多孔纳米碳球PC-2、PC-3、PC-4进行电化学性能测试,结果显示,PC-3负极材料具有较为优异的电化学性能,在200 mA/g的电流密度下的首次放电比容量能达到1163.5 mAh/g,首次充电比容量为930.5 mAh/g,库伦效率为79.98%,在循环100次后比容量维持在420 mAh/g,显示出良好的循环稳定性。

参考文献:

- [1] 安丰全.世界油气资源未来供应潜力分析[J].当代石油石化,2004,12(10):9-12.
- [2] NITTA N,WU F X,LEE J T,et al.Li-ion battery materials: present and future[J].Materials Today,2015,18(5):252-264.
- [3] KIM J Y,PRASHANT N K,GEORGE B,et al.Chemical synthesis of Tin oxide-based materials for Li-ion battery anodes influence of process parameters on the electrochemical behavior[J].Journal of The Electrochemical Society,2020,147(12):4411-4420.
- [4] 肖忠良,夏妮,宋刘斌,等.锂离子电池硅基负极材料研究进展[J].电源技术,2019,43(1):154-157.
- [5] LIU T,TANG H Q,LIU J Y,et al.Improved electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ using carbon materials as loose and porous agent[J].Electrochimica Acta,2018, 259:28-35.
- [6] WANG S, BI Y F, WANG L J, et al. Mo-doped $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ @graphene as a high performance anode material for lithium-ion batteries[J].Electrochimica Acta, 2019,301:319-324.
- [7] SELVAMANI V,RAVIKUMAR R,SURYANARAYANAN V, et al.Fish scale derived nitrogen doped hierarchical porous

- carbon to energy a high rate performing anode for lithium ion cell[J].*Electrochimica Acta*,2015,182:1-10.
- [8] GONG Y,LIAO M D,LIU P,et al.Large-scale synthesis of carbon fiber sponges by chemical vapor deposition[J].*Chemistry Letters*,2020,49(5):542-545.
- [9] ARMAND M,TARASCON J M.Building better batteries[J].*Nature*,2008,451:652-657.
- [10] CHE G L,LAKSHMI B B,FISHER E R,et al.Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage production[J].*Nature*,1998,393:346-349.
- [11] LU W M,CHUNG D.Anodic performance of vapor-derived carbon filaments in lithium-ion secondary battery[J].*Carbon*,2001,39(4):493-496.
- [12] CHENG Q,OKAMOTO N,TAMURA M,et al.Graphene-like-graphite as fast-chargeable and high-capacity anode materials for lithium ion batteries[J].*Scientific Reports*,2017,7(1):14782-14794.
- [13] WANG F F,SONG R R,SONG H H,et al.Simple synthesis of novel hierarchical porous carbon microspheres and their application to rechargeable lithium-ion batteries[J].*Carbon*,2015,81(9):314-321.
- [14] YANG J,ZHOU X Y,LI J,et al.Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries[J].*Materials Chemistry and Physics*,2012,135(2-3):445-450.
- [15] CAO X Y,CHEN S Q,WANG G X.Porous carbon particles derived from natural peanut shells as lithium ion battery anode and its electrochemical properties[J].*Electronic Materials Letters*,2014,10(4):819-826.
- [16] GUAN Z X,LI Z G,et al.Characterization and preparation of nano-porous carbon derived from hemp stems as anode for lithium-ion batteries[J].*Nanoscale Research Letters*,2019,14(1):338-347.
- [17] 吴雪艳,王开学,陈接胜.多孔碳材料的制备[J].*化学进展*,2012,24(Z1):262-274.
- [18] 乔文明,查庆芳,刘朗.KOH活化动力学及活化机理初探[J].*炭素技术*,1994(4):8-11.
- [19] 刘宇,王保峰,解晶莹,等.二次锂电池中SEI膜的电化学性能表征[J].*无机材料学报*,2003,18(2):307-312.

Study on Synthesis and Electrochemical Performance of Porous Carbon Nano-spheres

MIN Dan^{1,2}, PENG Chuan^{1,2}, CHEN Jian^{1,2}, LI Xinyue^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

Abstract: Using acetylene as carbon source, carbon nano-spheres were prepared by CVD method in high temperature gas environment, and then KOH is used as an activator, different proportions of KOH and carbon nano-spheres are mixed and thermal activation treated to prepare porous carbon nano-spheres which are used as anode materials for lithium-ion batteries, the ratios of KOH and carbon nano-spheres are 2:1, 3:1 and 4:1, respectively. The structure and surface morphology of porous carbon nano-spheres are characterized by SEM、TEM、XRD、BET and so on. A constant current charge-discharge tester is used to test the electrochemical performance of the material. The results show that: Suitable activating proportion will help improve the electrochemical performance, and when the porous carbon nano-spheres prepared at the activation ratio of 3:1 have superior electrochemical properties. It shows that at 200 mA/g current density, the initial discharge and charge specific capacity can reach 1163.5 mAh/g and 930.5 mAh/g respectively. Coulombic efficiency reached 79.98%. After 100 cycles, it still has a discharge specific capacity of 420 mAh/g, which shows cycling performance well.

Key words: Li-ion battery; anode material; porous carbon nano-spheres; electrochemical performance