

椰壳炭作为锂离子电池负极材料的电化学性能研究^①

张舰^{1,2}, 陈旭^{1,2}, 史世和^{1,2}, 白世伟^{1,2}, 陈庆荣^{1,2}, 钟胜奎^{1,2}, 刘洁群^{1,2}

(1.海南热带海洋学院 海洋科学技术学院,海南 三亚 572022; 2.海南热带海洋学院 崖州湾创新研究院,海南 三亚 572022)

摘要:以椰壳为原料,采用高温热解法和活化法制备了椰壳活性炭负极材料。通过X射线衍射、拉曼光谱、扫描电子显微镜、循环伏安法和电化学阻抗谱图等手段考察了活化处理对椰壳炭结构、形貌以及电化学性能的影响。结果表明,经活化处理的椰壳炭无序化程度高,富含微孔、介孔多孔结构,在0.1 A/g电流密度下,首次放电比容量达到918.22 mAh/g,在1 A/g电流密度下循环200次后放电比容量仍有447 mAh/g。

关键词:锂离子电池; 负极材料; 椰壳炭; 电化学性能; 活性炭

中图分类号: TM912

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.036

文章编号: 0253-6099(2023)04-0169-05

Electrochemical Performance of Coconut Shell Carbon as Anode Material for Lithium-Ion Batteries

ZHANG Jian^{1,2}, CHEN Xu^{1,2}, SHI Shihe^{1,2}, BAI Shiwei^{1,2}, CHEN Qingrong^{1,2}, ZHONG Shengkui^{1,2}, LIU Jiequn^{1,2}

(1.College of Marine Science and Technology, Hainan Tropical Ocean University, Sanya 572022, Hainan, China; 2.Yazhouwan Research Institute of Innovation, Hainan Tropical Ocean University, Sanya 572022, Hainan, China)

Abstract: Activated carbon derived from coconut shell was prepared as anode material by adopting high temperature pyrolysis and activation. The effects of activation on the structure, morphology and electrochemical properties of coconut shell carbon were investigated by using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the coconut shell carbon after activation process is highly disordered, and also microporous and mesoporous. It delivers an initial discharge specific capacity of 918.22 mAh/g at a current density of 0.1 A/g, and retains a specific capacity of 447 mAh/g after 200 cycles discharge at a current density of 1 A/g.

Key words: lithium-ion battery; anode material; coconut shell carbon; electrochemical performance; activated carbon

锂离子电池具有能量密度高、充放电稳定性好、无记忆效应等优点,是现在应用最广泛的储能器件^[1]。锂离子电池负极材料是影响锂离子电池性能的决定性因素。目前主要选用以石墨为主的炭材料制备锂离子电池负极材料^[2-5]。随着人们对电池性能要求越来越高,传统石墨材料较低的理论比容量难以满足要求,所以提升锂离子电池负极材料的性能成为研究热点^[6-11]。

采用生物质炭材料制备锂离子电池负极材料是近年科研工作者的重点研究方向。生物质炭材料经化学活化处理后具有能量密度大、比容量高、导电性好等特

点^[12-13]。

椰壳是一种成本低、取材方便的优质生物质材料^[13]。椰壳经高温热解形成的炭材料具有热稳定性好、孔隙结构发达、安全性能高等优点^[12],其较大的比表面积以及丰富的微孔可为锂离子的脱嵌-吸脱附提供丰富的嵌入位点,将其作为锂离子负极材料具有较好的电化学稳定性^[13]。

本文选用椰壳为前驱体,采用高温热解法及活化法制备椰壳活性炭,考察了椰壳活性炭的微观结构特征以及作为锂离子电池负极材料的电化学性能。

① 收稿日期: 2023-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(52074099, 52164029); 海南省自然科学基金(821MS0782, 221MS048, 221RC585); 海南热带海洋学院引进人才科研启动资助项目(RHDC202002); 海南省大学生创新创业训练计划(S202111100049)

作者简介: 张舰(1997—),男,山东日照人,硕士研究生,主要研究方向为资源综合利用与新材料制备。

通信作者: 刘洁群(1975—),女,江西吉安人,硕士,实验师,主要研究方向为海洋船舶动力电池材料等。

1 实验

1.1 材料制备

实验原料主要有椰壳(海南本地椰壳)、KOH(分析纯,西陇科学股份有限公司)、盐酸(分析纯,西陇科学股份有限公司)。

椰壳炭化:将收集好的椰壳放入粉碎机里粉碎成椰壳粉末,然后在 100 °C 鼓风干燥箱中烘干 12 h;将椰壳粉末放入管式炉中,在氩气氛围下以 5 °C/min 加热至 450 °C,保温 1 h;再以 5 °C/min 升温至 900 °C,保温 4 h;在氩气氛围下自然冷却至室温,取出炭化椰壳材料,放入研钵中研磨 40 min,然后放入鼓风干燥箱中于 100 °C 烘干 6 h,即得到椰壳炭样品,备用。

炭化椰壳活化:按质量比 4:1 称取 KOH 与椰壳炭(椰壳炭 2 g),放入研钵中研磨、混合均匀,然后在干燥箱中烘干;混合粉末放入管式炉,在氩气环境下,以 5 °C/min 从室温加热至 300 °C,保温 1 h;再以 5 °C/min 加热至 750 °C,保温 4 h;自然冷却至常温后取出混合粉末,用去离子水清洗,再用 0.1 mol/L 稀盐酸洗涤至溶液呈中性;溶液用去离子水洗涤、抽滤,滤渣放入真空干燥箱中 120 °C 下干燥 12 h,即得到椰壳活性炭样品。

1.2 材料表征

采用 JSM-7610F PULS 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品微观形貌及晶体结构;采用 XRD-600 型 X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku 公司),表征材料物相;采用 X 射线光电子能谱仪分析复合样品的元素及其价态;采用 Renishaw inVia 型拉曼光谱仪分析材料结构。

1.3 电极的制备及电化学性能表征

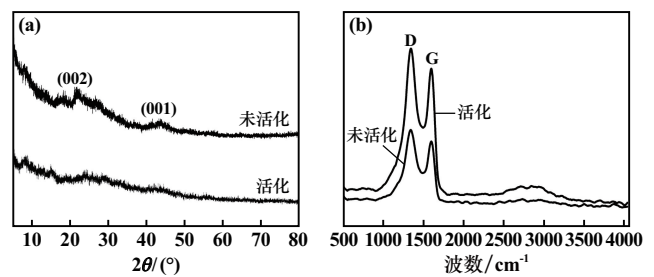
将样品、乙炔黑、PVDF(黏结剂)按质量比 8:1:1 混合后,在研钵中研磨 30 min,加入适量的 N-甲基吡咯烷酮研磨 5 min,形成黑色浆料。将浆料均匀涂在铜箔上,然后在 120 °C 真空烘箱内烘干,再用压片机压成 14 mm 的圆片。以上述圆片为正极,金属锂片为负极,Celgard 2400 聚丙烯为隔膜,1 mol/L LiPF₆ 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)(体积比为 1:1)混合溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 型扣式电池。电池静置 24 h 后进行测试。采用新威 CT3008 型电池测试系统,在不同电流时进行恒流充放电测试。采用 CHI660E 型电化学工作站进行循环伏安(CV)测试和电化学交流阻抗(EIS)测试。

2 实验结果与讨论

2.1 样品结构与形貌分析

图 1 为活化前后椰壳炭的 XRD 谱图和拉曼光谱。从图 1(a)可以看出,活化前后椰壳炭均在 22° 和 43°

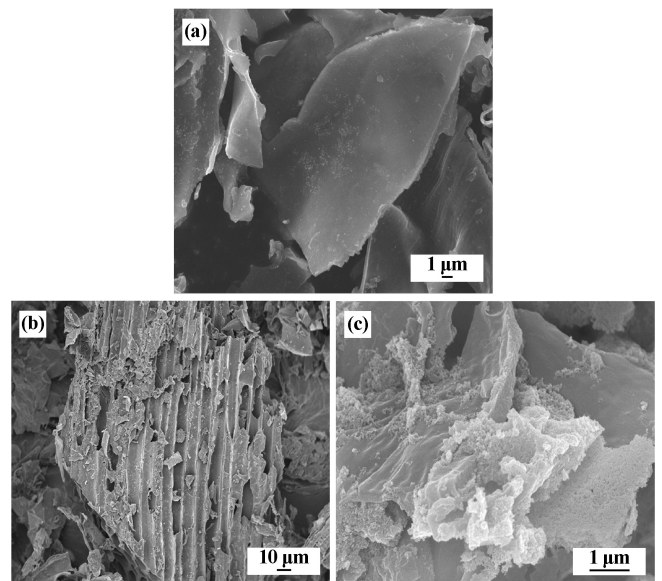
附近出现衍射峰,分别对应炭的(002)和(001)晶面,表明 2 种材料均为无定形炭结构。活化后椰壳炭的特征峰强度显著降低、宽度变宽,表明经 KOH 活化后椰壳炭原子有序性被破坏^[14]。由图 1(b)可知,1 590 cm⁻¹处的峰对应炭材料的“G 峰”,归因于炭材料形成的 C—C 振动;1 335 cm⁻¹处的特征峰对应炭材料的“D”峰,由炭材料中的无序结构和部分缺陷引起。炭材料的无序度用 I_G/I_D 表示,通过计算可知,椰壳活性炭和椰壳炭的 I_G/I_D 值分别为 1.01 和 1.00,活化样品比未活化样品的 I_G/I_D 值高^[12-16]。说明活化样品的无定形程度高、石墨化程度低且含有的缺陷较多,这有利于 Li⁺在缺陷表面的吸附。



(a) XRD 谱图; (b) 拉曼光谱

图 1 活化前后样品 XRD 谱图及拉曼光谱

图 2 为活化前后椰壳炭样品 SEM 图。由图 2 可知,未活化样品表面光滑紧密且有少量的小孔存在。活化后椰壳炭材料表面粗糙,结构疏松多孔且存在纳米颗粒。这些纳米颗粒与多孔结构使得材料具有更高的比表面积,增大了反应物与电解液的接触面积和渗透率,为锂离子运输提供了更大的运动空间和更多的



(a) 未活化样品; (b), (c) 活化样品

图 2 活化前后椰壳炭样品 SEM 图

活性位点,有利于提高材料放电比容量和循环稳定性。

图3为活化前后椰壳炭样品XPS图谱。由图3(a)可知,2个样品的O1s和C1s元素在图中一一对应。活化样品C—C键的峰位于283.38 eV,未活化样品C—C键的峰位于283.98 eV。未活化样品的C—C峰明显强于活化样品,且未活化样品的C—C键结合能高于活化样品,说明椰壳炭经活化处理,电子密度发生偏移,原子排列的有序性被破坏,在氧化还原过程中可为锂离子提供反应位点^[17]。

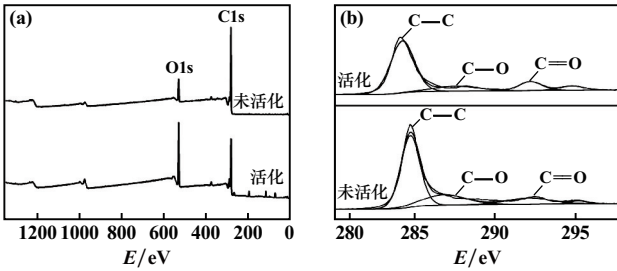


图3 活化前后样品的XPS全谱图及拟合后C1s谱图

2.2 电化学性能分析

图4为活化前后椰壳炭样品的循环伏安曲线。由图4(a)可见,第1圈有1个氧化峰(0.501 V),5个还原峰(1.215、1.61、1.703、1.887、2.332 V);第2圈只有2个还原峰(1.28、2.396 V);第3圈也只有2个还原峰(1.256、2.458 V)。由图4(b)可见,第1圈有2个氧化峰

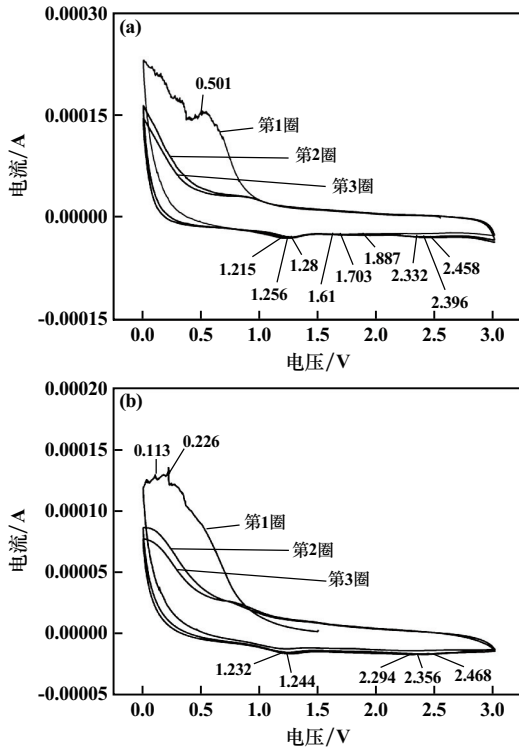


图4 活化前后样品的循环伏安曲线

峰位于0.113、0.226 V,3个还原峰位于1.232、2.294、2.468 V;第2圈和第3圈重合度较高,有2个相同还原峰位于1.244、2.356 V,说明在循环过程中电极形成稳定的固体电解质界面膜(SEI),电极可逆性较好,电极结构较稳定。此外,2个样品在第1次循环时出现强氧化峰,而在后续扫描时消失,这是材料表面SEI膜的形成和电解液分解发生的不可逆氧化还原反应所致^[18]。

图5为椰壳炭、椰壳活性炭样品在不同倍率下的首次充放电曲线图。椰壳炭样品在0.1、0.2、0.5、1、2和3 A/g电流密度下首次放电比容量分别达332.16、79.17、64.45、50、40、和31.84 mAh/g;椰壳活性炭样品在0.1、0.2、0.5、1、2和3 A/g电流密度下首次放电比容量分别达918.22、195.15、137.5、98.33、69.88和54.12 mAh/g,可以看出经活化处理的椰壳炭材料在各个倍率下都具有更高的放电比容量,这是因为经活化处理后材料比表面积增大,具有了更多孔隙结构,加快了锂离子的迁移速率^[19]。2个样品首次充放电存在不可逆损失,这一方面是因为SEI膜的形成及电解液的分解发生了不可逆氧化还原反应;另一方面是因为炭材料的多孔结构使部分锂离子堆积在孔道中,形成了死锂无法脱出。

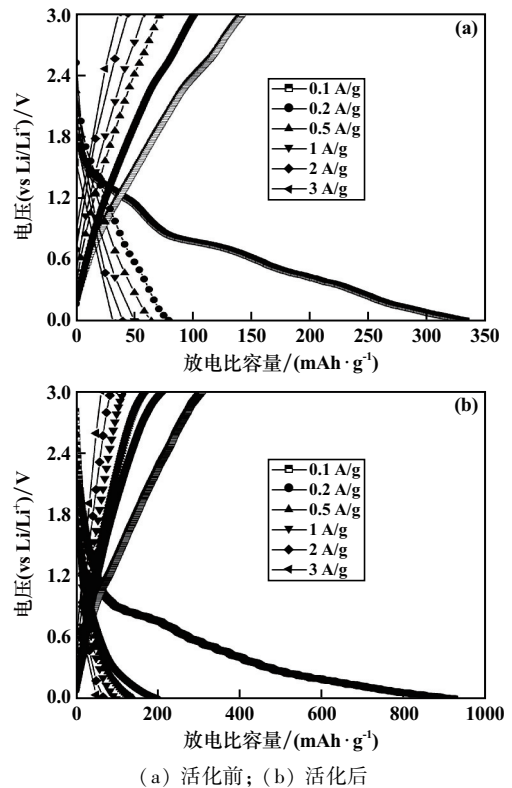
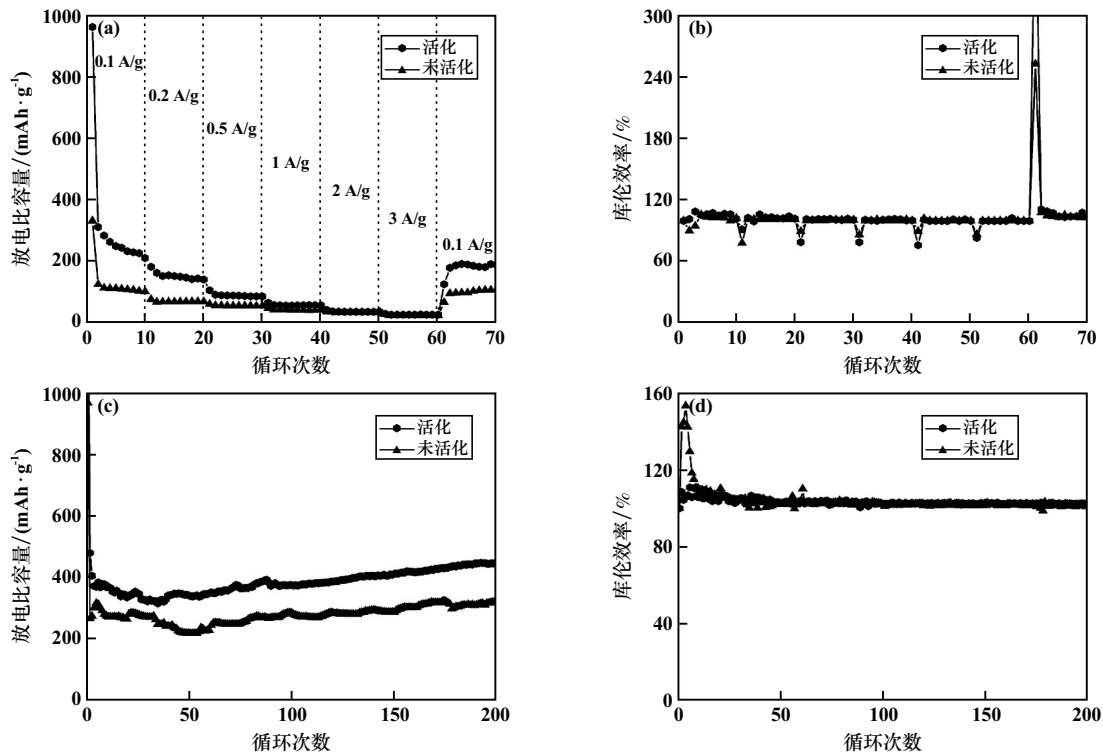


图5 活化前后样品不同倍率下首次充放电性能

图6为活化前后椰壳炭样品的倍率性能和循环性能。由图6(a)、(b)可知,在0.1、0.2、0.5、1、2和3 A/g

电流密度下循环 10 次后,未活化样品放电比容量分别为 104.61、72.5、58.61、45.10、39.45 和 30 mAh/g,当电流密度回到 0.1 A/g 时,其比容量仍保持在 110.02 mAh/g,库伦效率维持在 100%;活化样品具有更高的比容量,在 0.1、0.2、0.5、1、2 和 3 A/g 电流密度下循环 10 次后,放电比容量分别为 228.75、147.27、89.46、60.28、40.12 和 30 mAh/g,当电流密度回到 0.1 A/g 时,比容量能够达到 193.30 mAh/g,库伦效率基本维持在 100%。说明活化样品具有更高的稳定性,也说明活化处理后的椰壳炭材料拥有更强的脱嵌锂离子能力。由图 6(c)~(d)

可以看出,在 1 A/g 的电流密度下循环 200 次后,未活化和活化样品的放电比容量分别为 321.2 和 447 mAh/g,库伦效率基本维持在 100%。活化样品循环性能明显优于未活化样品,并表现出良好的稳定性。在循环过程中,2 个样品的比容量随着循环次数增加呈现先下降后上升的趋势,这是因为在循环过程中形成 SEI 膜,消耗了一部分锂离子,造成比容量下降,随着循环次数增加,电解液将活性物质完全浸润,SEI 膜的形成趋于稳定,材料内部的通道打开使活性位点逐渐增多,促进了锂离子的迁移,从而导致比容量逐渐增加^[20]。



(a) 倍率循环曲线; (b) 倍率充放电效率; (c) 循环曲线; (d) 循环充放电效率

图 6 活化前后椰壳炭样品的倍率性能和循环性能

图 7 为活化前后椰壳炭样品的交流阻抗图。EIS 曲线由低频区域和高频区域组成,低频区表示界面电荷转移阻抗的直线,高频区表示 Li^+ 扩散阻抗的半圆

线。从图中能够看出,活化样品的电荷转移阻抗远小于未活化样品。通过图示中的等效电路拟合,使用 Zview 软件进行分析,该电路由电解质电阻(R_0)、电荷转移电阻(R_{ct})、恒相元件($CPE1$)和 Warburg 阻抗(w_1)组成^[21]。得到未活化样品电极的 R_{ct} 为 480.4 Ω ,活化样品电极的 R_{ct} 为 138.8 Ω ,说明活化样品具有更小的反应电阻,有利于锂离子的存储与运输,也说明活化样品比未活化样品具有更好的电化学性能。

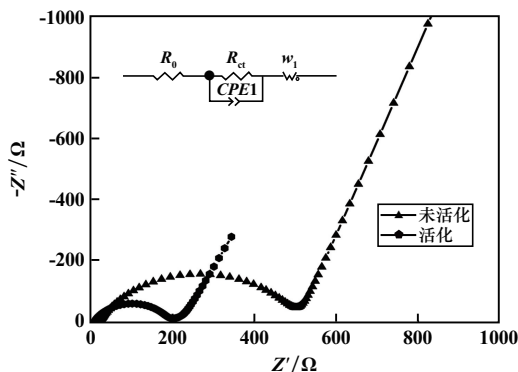


图 7 活化前后椰壳炭样品交流阻抗图谱以及等效电路

3 结 论

1) 以椰壳为原料,通过高温热解与 KOH 活化后,制备了椰壳活性炭材料。椰壳活性炭材料具有高的比表面积、丰富的孔径结构,这种微孔结构增大了活性炭

与电解液的接触面积,为锂离子运输提供了更大的运动空间和更多的活性位点。

2) 椰壳活性炭材料用作锂离子电池负极,在 0.1 A/g 电流密度下,首次放电比容量达到 918.22 mAh/g,在 1 A/g 电流密度下循环 200 次后放电比容量仍有 447 mAh/g。相对于椰壳炭材料,椰壳活性炭材料首次放电比容量更高,具有良好的循环稳定性和倍率性能。

参考文献:

- [1] 刘小虹. 锂离子电池快速充电及高倍率放电性能[J]. 电源技术, 2011, 35(7): 768-771.
- [2] 李巧霞, 毛宏敏, 刘明爽, 等. 锂离子电池硬炭负极材料的现状及展望[J]. 上海电力学院学报, 2014, 30(1): 75-78.
- [3] 吴雪艳, 王开学, 陈接胜. 多孔炭材料的制备[J]. 化学进展, 2012, 24(2/3): 262-274.
- [4] 邓朝阳, 杜修东, 曾 勇. 石墨化度对锂离子电池炭负极性能影响的研究[J]. 矿冶工程, 2000(1): 52-55.
- [5] 匡鲤萍, 李 贺, 曹景超, 等. 石墨烯的制备及其复合导电浆料对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 锂离子电池性能的影响[J]. 矿冶工程, 2022, 42(5): 148-152.
- [6] XIANG J Y, LYU W M, MU C P, 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: 870-874.
- [7] WANG Z, Selbach S M, Grande T. Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite[J]. Rsc Advances, 2014, 4(8): 4069-4079.
- [8] JIAN Z, LUO W, JI X. Carbon electrodes for K-ion batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(36): 11566-11569.
- [9] Luna-Lama F, Rodríguez-Padrón D, Puente-Santiago A R, et al. Non-porous carbonaceous materials derived from coffee waste grounds as highly sustainable anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 207: 411-417.
- [10] 李 义, 李 纯, 于开锋. 玉米秸秆基多孔生物质炭的制备、表征及电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(4): 607-613.
- [11] 陈朝晖. 多孔椰壳炭在锂硫电池中的应用及性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学化学与化工学院, 2018.
- [12] 陈晓妹, 刘亚菲, 胡中华, 等. 高性能炭电极材料的制备和电化学性能研究[J]. 功能材料, 2008, 39(5): 771-775.
- [13] 黄 滔, 彭大春, 陈 醉, 等. 椰壳基硬炭作为钾离子电池负极材料的结构及其电化学性能[J]. 新型炭材料, 2022, 37(6): 1125-1134.
- [14] 张红霞. 椰壳炭/石墨烯复合电极的制备及其电化学性能测试[D]. 西安: 西安建筑科技大学冶金工程学院, 2019.
- [15] Kamiyama A, Kubota K, Nakano T, et al. High-capacity hard carbon synthesized from macroporous phenolic resin for sodium-and potassium-ion battery[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(1): 135-140.
- [16] 樊姝婧, 谭瑞轩, 谢翔旻, 等. 狭缝法化学气相沉积石墨烯: 合成、形貌与结构[J]. 新型炭材料, 2018(6): 6-9.
- [17] LI D D, DING L X, CHEN H B, et al. Novel nitrogen-rich porous carbon spheres as a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2014, 2(39): 16617-16622.
- [18] ZHOU C, WANG D, LI A, et al. Three-dimensional porous carbon doped with N, O and P heteroatoms as high-performance anode materials for sodium ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122457.
- [19] WANG H G, WU Z, MENG F L, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets as low-cost, high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Chem Sus Chem, 2013, 6(1): 56-60.
- [20] WANG H L, YU W H, SHI J, et al. Biomass derived hierarchical porous carbons as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 188: 103-110.
- [21] FAN Q J, ZHANG W X, DUAN J, et al. Effects of binders on electrochemical performance of nitrogen-doped carbon nanotube anode in sodium-ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2015, 174: 970-977.

引用本文: 张 舰, 陈 旭, 史世和, 等. 椰壳炭作为锂离子电池负极材料的电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4): 169-173.

(上接第 168 页)

- [21] QI X G, LIU L L, SONG N N, et al. Design and Comparative Study of O3/P2 Hybrid Structures for Room Temperature Sodium-Ion Batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 40215-40223.
- [22] HU B, WANG Y T, SUN S C, et al. Specificity enhancement of deoxyribonucleic acid polymerization for sensitive nucleic acid detection[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(24): 15872-15879.
- [23] Song T F, Kendrick E. Recent progress on strategies to improve the high-voltage stability of layered-oxide cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Physics: Materials, 2021(4): 032004-032009.

引用本文: 吴健博, 周 彤, 李 维, 等. 钠离子电池层状正极材料专利综述[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4): 164-168.