

多孔碳材料的制备及其在锂离子电池中的应用

郭增彩,彭辰波,毋静波,刘宏基,赵远向

(河北工程大学材料科学与工程学院,河北邯郸056038)

摘要: 利用溶剂热法,将前驱体 ZIF-8 通过高温在氮气保护的气氛下进行碳化,得到高比表面积的多孔碳材料。通过 X 射线衍射仪分析材料的物相,比表面积分析仪检测材料的比表面积和吸附附情况,用扫描电镜来观察材料的微观形貌;最后,对多孔碳材料在锂离子电池中的电化学性能进行了测试,0.1C 条件下测得的比容量为 284.61 mAh/g,且循环性能较好,循环效率在 95% 以上,表明所制得的多孔碳材料具有良好的储锂性能。

关键词: 锂离子电池;ZIF-8;多孔碳材料;比表面积

中图分类号: TG333.17

文献标识码: A

Preparation of Porous Carbon Material and Its Application in Lithium Ion Battery

GUO Zengcai, PENG Chenbo, MU Jingbo, LIU Hongji, ZHAO Yuanxiang

(School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China)

Abstract: As an excellent energy storage device, lithium ion battery has been developed rapidly in recent years, and more and more materials have been applied to lithium ion battery. In this study, porous carbon material has been successfully synthesized by carbonization of ZIF-8 in the atmosphere protected by nitrogen. We analyzed the phase purity of the material by XRD, the pores size distribution and specific surface area were analyzed by nitrogen sorption isotherm techniques. At last, the electrochemical properties of porous carbon material in lithium-ion batteries were investigated. The Results show that the specific capacity measured at 0.1C is 284.61mAh/g with good cycling performance, and the cycling efficiency is more than 95%, which indicates that the obtained carbon material shows remarkable lithium storage performance.

Key words: Lithium Ion Battery;ZIF-8;porous carbon;specific surface area

锂离子电池,由于其质量较轻,体积较小,具有较高的能量密度和功率密度,因此使用的时间较长,同时使用的安全性也较高。锂离子电池由于其独特的电化学性能,被广泛地应用在生活生产、民用军用等领域中^[1-3],正在逐步替代铅酸、镍镉等电池。通常锂离子所选择的电池负极材料都是碳系材料。石墨类材料用于电池时,有一系列的优势,包括成本低,存在广泛易获取等。除此之外,这种材料的电化学性能较高,相对之下较为稳定,可逆性良好,因此在锂离子电池的制作过程中,通常选用这种材料作为负极材料。但是目前

常用的石墨等负极材料,已经发展到了一定水平,需要开发新种类的负极材料,而多孔碳作为碳材料的一种,一直以来就有学者对其进行研究^[4]。多孔碳材料除了具备碳材料本身的物理化学性能之外,更由于其多孔的特性,具备了常规碳材料没有的特性,如多孔碳材料具有较高的比表面积,孔体积较大,同时活化性能较好。还具有较高的物理化学稳定性和较好的机械性能等^[5]。ZIF-8 是一种金属-有机骨架^[6](MOFs),属于一类结晶组织材料,基于 MOFs 制备出的多孔碳材料^[7-8]种类繁多。在理论上讲,可以在锂离子电池中充当负

收稿日期:2021-03-17

基金项目:河北省人才工程培养经费资助科研项目(A201803003);河北省自然科学基金资助项目(B2019402082);邯郸市科学技术研究与
发展计划项目(19422111008-16)

作者简介:郭增彩(1983-),女,河北邯郸人,博士,教授,从事纳米复合材料的制备及其在能源与催化领域的应用研究。

极。本文在探究多孔碳应用在锂离子电池时,主要进一步研究化学性能的特点,从而来探究多孔碳材料的性能,帮助推动锂离子电池在应用新材料之后的优化和升级。

1 实验部分

1.1 ZIF-8 基多孔碳材料的制备

实验思路:首先制备 ZIF-8 前驱体材料,在室温下,将原材料溶于甲醇中搅拌,反应得到 ZIF-8 前驱体,然后再将前驱体进行高温的碳化,并通过通入氮气进行保护。

使用药品:硝酸锌、二甲基咪唑、无水甲醇。

使用设备:磁力搅拌器、烧杯、量筒、烘箱、气氛管式炉。

实验过程:用量筒量取 37.5 mL 纯度为分析纯的无水甲醇,量取硝酸锌 1.107 g。将硝酸锌倒入 37.5 mL 无水甲醇中,标记为溶液 A,将恒温磁力搅拌器的温度调至到 25 °C,然后确定在保持 25 °C 的时候,搅拌 A 溶液,并搅拌 20 min;用量筒量取 37.5 mL 纯度为分析纯的无水甲醇,量取二甲基咪唑 2.441 g。将二甲基咪唑倒入 37.5 mL 无水甲醇中,标记为溶液 B,在相同的恒温磁力搅拌器的温度下进行 B 溶液的搅拌,并搅拌 20 min。完成 A 溶液和 B 溶液的搅拌之后,将两个溶液混合在一起,再继续搅拌 1.5 h,静置 24 h。将所得到的物质用无水甲醇进行清洗,并且清洗的次数为 5 次或者 6 次,冲洗完之后将冲洗的物质过滤,然后将所得到的物料放置在提前将温度调至到 60 °C 的烘箱中烘焙 12 h,直到最后物料成为了干燥的状态,这个状态下形成的物质就是前驱体 ZIF-8。

首先,需要将前驱体放置在管式炉中,向管中

通入氮气用于保护。设置管式炉的升温曲线,保持每分钟升高 5 °C 的速率将温度升到 900 °C,并且在这个状态下保持 3 h,然后再以每分钟下降 3 °C 的降温速率将 900 °C 的温度下降到室温,这时候多孔碳材料就被制成,制备流程示意图如图 1 所示。

1.2 多孔碳正极极片的制备

将上述制备的多孔碳材料称取一定的重量,用来制作纽扣电池的极片,将多孔碳材料在真空烘箱中烘干,200 °C 烘干 24 h,此时就会得到干燥的电极材料。在进行电极性材料和粘合剂的混合时,按照 90 : 5 : 5 的比例混合,同时向其中添加 N-二甲基吡咯烷酮溶剂,然后进行搅拌,使其形成均匀的浆状物体,然后将所得到的浆状物体均匀地涂抹在铜箔上。然后将其放置在温度已调为 120 °C 的真空烘焙箱中进行干燥,干燥 24 h,然后进行压片,需要确保压力为 10 kPa,压片完成后再进行烘干,此次烘干的条件要求在 120 °C 的条件下烘干 1 h,然后就会得到电极极片。

1.3 多孔碳材料的物理表征

所用仪器:XRD(X 射线衍射仪)主要用来检测多孔碳材料的物相。比表面积分析所用的设备为: Micromeritics TriStar II。分析多孔碳材料的微观结构设备为:日立 SU8010 电子显微镜。

1.4 纽扣电池组装和电化学性能测试

对于制备的多孔碳材料,用纽扣电池来对其储锂性能进行评测,以多孔碳材料作为正极材料,锂片为负极,由于金属锂的活泼性较高因此在进行电池装备的过程中,对环境有极高的要求,需要在干燥的环境下进行操作。具体要求为:露点低于 -35 °C,从而来确保在操作的过程中,周围环境

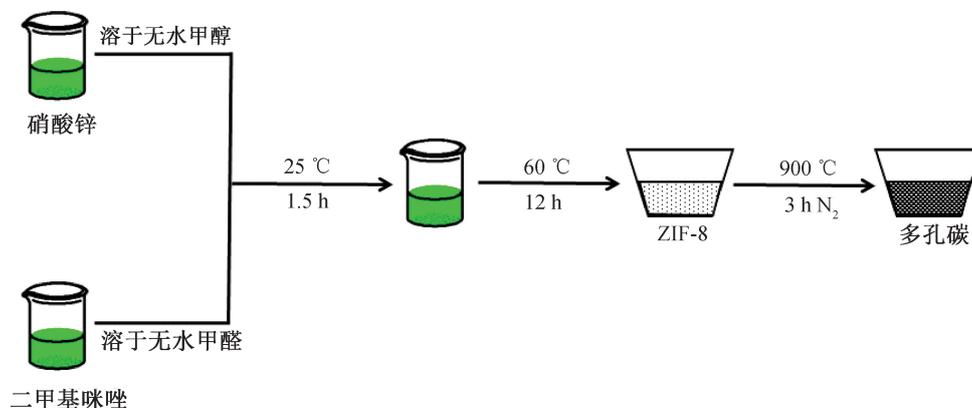


图 1 多孔碳材料的制备流程示意图

Fig. 1 The Schematic diagram of preparation process of porous carbon material

干燥。将所得到的电极极片作为电池的正极,负极的材料选择金属锂。以 Celgard2400 聚丙烯为隔膜。选择 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ 溶液,用于实验过程中所需要的电解液。制备完成的纽扣电池用新威测试柜完成容量的测试、循环倍率的测试。用上海辰华电化学工作站完成部分电化学性能的测试。测试条件:电压变化在 0.005~2.0 V 之间,在室温下进行测试。

2 结果与分析

2.1 物理表征结果及分析

2.1.1 XRD 表征结果及分析

图 2 是以 MOF 为基体,制备的多孔碳材料在 X 射线衍射仪所测得的 XRD 谱图。从图中可以看出,有两处出现了馒头峰型,峰型所在的晶面为 (004) 晶面和 (102) 晶面^[9-10],馒头峰型的出现,是无定型碳的标志。根据 PDF 卡片,从图中可以看出对应 PDF#26-1080 最为接近,通过 PDF 卡片对比,曲线在位于 44.669° 处有宽峰,但不太明显。此时对应的是多孔碳材料的 (102) 晶面。另外,在 26.603° 的位置能够看出来是明显的峰型,这个角度对应的是多孔碳材料的 (004) 晶面。以上 XRD 图表明由 MOF 基体为前驱体,在氮气气氛中,900 °C 的高温下烧结所得到的多孔碳材料碳化程度较好,属于无定型碳材料的一种。

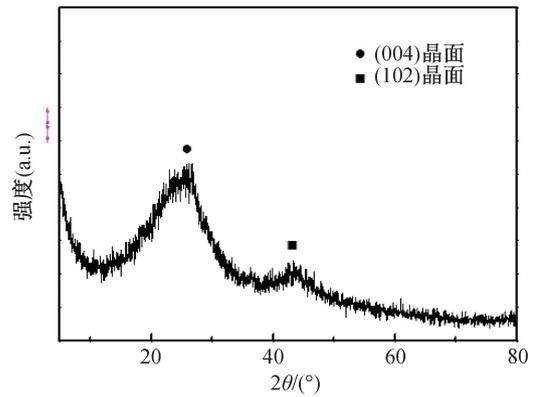


图 2 多孔碳材料的 XRD 图

Fig. 2 The XRD pattern of porous carbon material

2.1.2 SEM 表征结果及分析

图 3 是多孔碳材料的 SEM 图,从图(a)可以看出,在 600 倍率范围下,材料表面较规整,但是局部能够看到表面并非光滑的;放大 5 000 倍后,所得到的 SEM 图像如图(b)所示,材料表面凹凸不平;继续放大到 10 000 倍,如图(c),可以看出多孔碳材料的结构,其材料由碳壳组成,碳壳形貌略有破裂受损,能观察到破裂的缝隙,材料较为致密;当放大倍数为 50 000 以后,如图(d)所示,能观察到表层由于孔道形成而导致材料表面的破损,表明前驱体经过 900 °C 的活化形成了大量的孔径结构。

2.1.3 比表面积分析

在进行表面积和氮气的吸收情况分析时,可

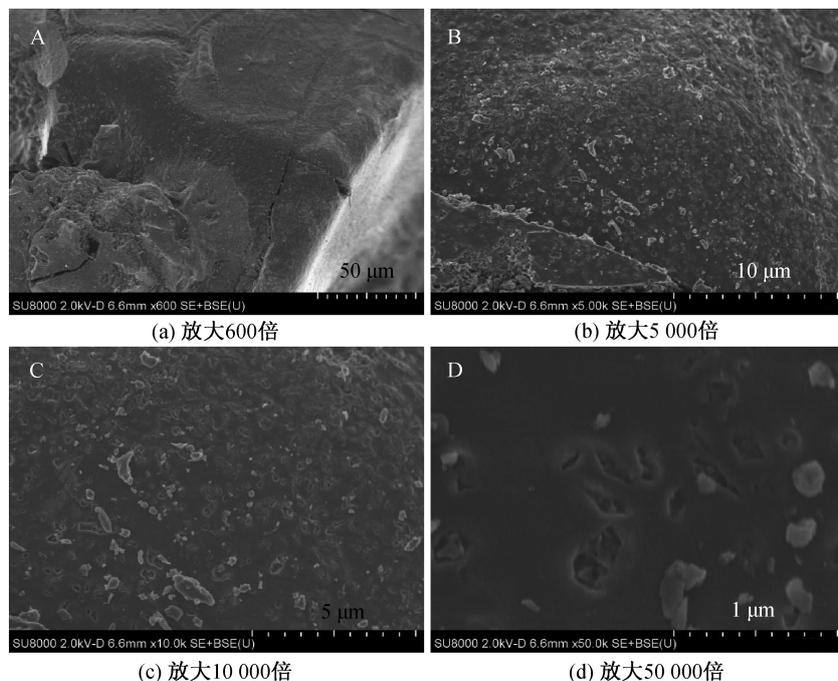


图 3 多孔碳材料的 SEM 图

Fig. 3 The SEM images of porous carbon material

以进一步地分析出材料的孔道结构。通过结果显示可以得出比表面积为 $1\ 270\ \text{m}^2/\text{g}$ 。这说明了多孔碳材料具有较高的比表面积。材料等脱附曲线如图4所示。图中显示出典型的 I-IV 混合型等温吸附线^[11],表明材料同时含有一些中孔以及大量的微孔存在,图4插图为材料的孔径分布图,从图中发现,虽没有明显的中孔峰,但在 $2\sim 3\ \text{nm}$ 处中孔范围均有一定的吸附量,表明活化后的材料孔径大多为微孔,含有少量纳米孔,与 BET 等温吸附线显示结果吻合。

较多的孔隙能为锂离子电池中电子与离子的迁移提供更多传输通道^[12]。随着材料 BET 的增加,活性位点也跟着变化。材料自身存在着较大数量的孔洞,可以有效地加强与电解液和材料的接触面积,将传输的距离大幅度缩减,从而加强材料储存能量的能力。

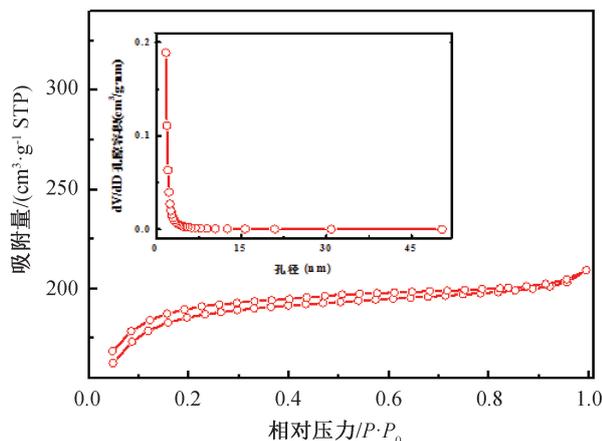


图4 氮气吸附脱附曲线和孔径分布

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms

2.2 电化学测试结果及分析

2.2.1 倍率循环和容量测试结果及分析

图5是用多孔碳材料作为正极,锂片作为负极,按照上述1.4中所描述的方法制备的纽扣电池,之后用新威测试柜测得的不同倍率(以字母C表示倍率)各循环10次所得到的容量和效率数据,再画图分析。图中从左到右倍率分别为0.1C,0.2C,0.5C,1C,2C,5C,10C以及回到0.1C。0.1C时,平均充电容量为 $284.61\ \text{mAh/g}$,平均放电容量为 $276.97\ \text{mAh/g}$,效率为 97.31% ;0.2C时,平均充电容量为 $257.69\ \text{mAh/g}$,平均放电容量为 $254.10\ \text{mAh/g}$,效率为 98.60% ;0.5C时,平均充电容量为 $215.03\ \text{mAh/g}$,平均放电容量为 $213.72\ \text{mAh/g}$,效率为 99.39% ;1C时,平均充电容量为 $174.21\ \text{mAh/g}$,平均放电容量为

$174.21\ \text{mAh/g}$,效率为 99.92% ;2C时,平均充电容量为 $128.11\ \text{mAh/g}$,平均放电容量为 $127.61\ \text{mAh/g}$,效率为 99.61% ;5C时,平均充电容量为 $70.54\ \text{mAh/g}$,平均放电容量为 $70.91\ \text{mAh/g}$,效率为 100.55% ;10C时,平均充电容量为 $35.69\ \text{mAh/g}$,平均放电容量为 $35.42\ \text{mAh/g}$,效率为 99.27% ;再次回到0.1C时,测得的平均充电容量为 $280.21\ \text{mAh/g}$,平均放电容量为 $273.53\ \text{mAh/g}$,效率为 97.62% 。从0.1C再次恢复到0.1C,其充电保持率为 98.45% ,放电保持率为 98.75% 。充放电测试结果表明,在 $900\ ^\circ\text{C}$ 条件下烧结的多孔碳材料,其容量稳定性较好,容量一致性好,可逆性较好,同时,容量保持率较高,极化现象较小,但倍率性能衰减较为严重,不适合作为倍率型的材料来应用于锂离子电池之中。

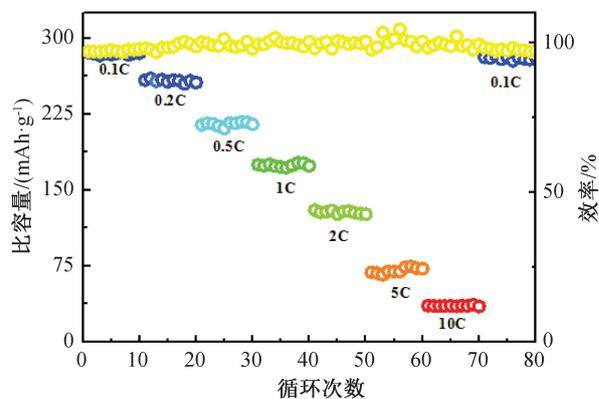


图5 倍率循环和容量测试结果

Fig. 5 The test result of rate cycling and capacity

2.2.2 充放电测试结果及分析

制备纽扣电池所选择的正极材料为多孔碳材料。将制备的电池在0.2C倍率下进行10次充放电测试,分析材料的电化学性能。根据所得数据绘制的充放电曲线如图6所示。结果表明第2,3,5和10次的放电容量相较于第1次几乎没有改变,表现出良好的库伦效率。该良好的库伦效率归因于材料中大量的孔径增加了电极材料对电解液的吸附,便于 Li^+ 的脱嵌。

3 结论

1)在常温状态下,前躯体的制成可以通过硝酸锌和二甲基咪唑在甲醇的溶液中进行化学反应,同时,经过高温进行处理,并加入氮气进行保护,可以得到表面积更加大的多孔材料,增加锂离子的传输。

2)通过对纽扣电池的电化学性能测试,表明

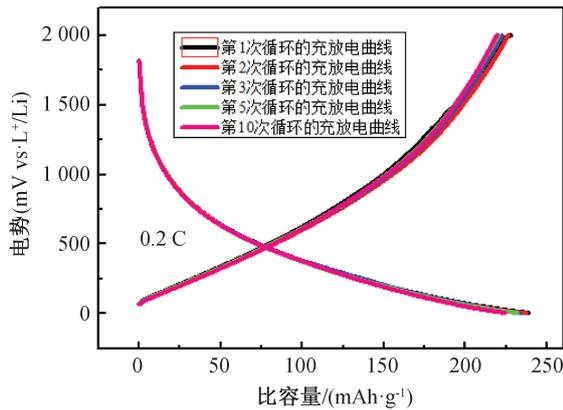


图6 多孔碳材料充放电曲线

Fig. 6 Discharge and charge curves of porous carbon cathode

锂离子电池在选择电极材料上,利用多孔碳材料可以有效地保持容量,达到95%以上,倍率性能稍差,可以作为锂离子电池的负极材料。

参考文献:

- [1] BALOGUN M S, YANG H, LUO Y, et al. Achieving High Gravimetric Energy Density for Flexible Lithium Ion Batteries Facilitated by COREDOUBLE-SHELL Electrodes [J]. *Energy Environ. Sci*, 2018, 11: 1859-1869.
- [2] YU Z, JIANG L. Olivine LiFePO₄ Nanocrystals Grown on NITROGEN-DOPED Graphenesheets as HIGH-RATE Cathode for LITHIUM-ION Batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 325: 12-16.
- [3] ZHANG S, XIAO W, ZHANG Y, et al. Construction of a LOW-DEFECT and Highly Conductive 3D Graphene Network to Enable a High Sulphur Content Cathode for High Performance Li-S/Graphene Batteries [J]. *J. Mater. Chem*, 2018, A 6: 22555-22565.
- [4] SHI Xiudong, PU Zonghua, CHI Bin, et al. Nitrogen and Atomic Fe DUAL-DOPED Porous Carbon Nanocubes as Superior Electrocatalysts for Acidic H₂-O₂ PEMFC and Alkaline Zn-air Battery [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 388-395.
- [5] 韩颖颖. 多孔碳材料的合成及其在锂离子电池中的应用[D]. 上海: 上海师范大学, 2020.
- [6] 沈家明. ZIF-8 衍生多孔碳材料的制备及其电容去离子性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.
- [7] 何赛玉, 王薇, 谭鸿, 等. ZIF-8 衍生的多孔碳作 DSSC 对电极[J]. *广东化工*, 2021, 48(438): 31+39-40.
- [8] 郑欣. 基于金属有机骨架的多孔碳复合材料制备及其性能研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2020.
- [9] YAO F, PHAM D T, LEE Y H. Carbon-Based Materials for Lithium-Ion Batteries, Electrochemical Capacitors, and Their Hybrid Devices [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(14): 2284-2311.
- [10] 杨汪. 多孔碳材料的制备、掺杂改性及其复合材料在电化学储能中的应用研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019.
- [11] MYSYK R, GAO Q, RAYMUNDO-Piñero E, et al. Microporous Carbons FINELY-TUNED by Cyclic HIGH-PRESSURE LOW-TEMPERATURE Oxidation and Their Use in Electrochemical Capacitors [J]. *Carbon*, 2012, 50(9): 3367-3374.
- [12] 高虹, 李亚楠, 刘燕. MOFs 多孔碳材料在锂电池中的应用及其性能表征[J]. *合成纤维*, 2020, 49(377): 50-53.
- [13] 王利君. 多孔碳材料的制备、掺杂改性及其复合材料在电化学储能中的应用研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019.
- [14] 杨汪. 多孔碳材料的制备、掺杂改性及其复合材料在电化学储能中的应用研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019.
- [15] MYSYK R, GAO Q, RAYMUNDO-Piñero E, et al. Microporous Carbons FINELY-TUNED by Cyclic HIGH-PRESSURE LOW-TEMPERATURE Oxidation and Their Use in Electrochemical Capacitors [J]. *Carbon*, 2012, 50(9): 3367-3374.
- [16] 高虹, 李亚楠, 刘燕. MOFs 多孔碳材料在锂电池中的应用及其性能表征[J]. *合成纤维*, 2020, 49(377): 50-53.
- (责任编辑 王利君)
- (上接第18页)
- [7] CAI Haiyong, ZHANG Min, DANG Lingbo. Experimental Study on Compressive Strength of Recycled Aggregate Concrete with Different Substitution Ratios [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012(6): 1277-1280.
- [8] CHEN X D, SHI D D, SHEN N, et al. Experimental Study and Analytical Modeling on Fatigue Properties of Pervious Concrete Made with Natural and Recycled Aggregates [J]. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2019, 13(1): 1-13.
- [9] 邓寿昌, 罗冠祥. 混凝土配合比设计与再生混凝土配合比设计方法的比较与分析[J]. *惠州学院学报: 自然科学版*, 2011, 31(03): 9-18.
- [10] JGJ 55-2011, 普通混凝土配合比设计规程[S].
- [11] GB/T 50081-2002, 普通混凝土力学性能试验方法标准[S].
- [12] 陈宗平, 周春恒, 陈宇良, 等. 再生卵石骨料混凝土力学性能试验研究[J]. *建筑材料学报*, 2014, 17(03): 465-469+506.
- [13] 聿峥, 安新正, 边金明, 等. 再生粗骨料对破碎卵石混凝土抗压性能影响研究[J]. *河北工程大学学报: 自然科学版*, 2020, 37(01): 41-44.
- [14] CEB-FIPm, Model Code for Concrete Structures CEB-FIP International Recommendations [S]: London: Thomas Telford 1990.
- [15] 张向冈, 邓大鹏, 张轩轩, 等. 砂轻页岩集料混凝土抗压比试验研究[J]. *混凝土*, 2019(02): 57-60+64.
- (责任编辑 王利君)