

熔盐锌热法制备三维多孔碳用于高性能钾离子电池负极材料

马 凯 林 宁*

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026)

摘要: 采用熔盐锌热法, 以蔗糖为前驱体成功制备了三维多孔碳材料, 并将其用作钾离子电池负极材料。所制备的三维多孔碳具有大量相互贯通的孔道, 有效地缓解了电极在充放电循环过程中的体积效应, 提高了电解液对电极的浸润性, 缩短了钾离子的扩散路径, 从而展现出优异的循环稳定性和倍率性能。三维多孔碳电极在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 经过 2 500 次循环后仍展现 $174.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 甚至在 $4.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高倍率下容量仍保持在 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 锌热; 三维多孔碳; 倍率性能; 循环稳定性; 钾离子电池

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)03-0415-06

DOI: 10.11862/CJIC.2020.058

Three-Dimensional Porous Carbon Prepared by Molten Salt Zinc-Thermal Method as Anode for High Performance Potassium Ion Batteries

MA Kai LIN Ning*

(School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Three-dimensional (3D) porous carbon materials are successfully prepared by molten salt zinc-thermal method using sucrose as precursor and used as anode materials for potassium ion batteries. The prepared 3D porous carbon has a large number of interconnected channels, which can effectively alleviate the volume effect of the electrode during the charge-discharge cycling process, improve the infiltration of electrolyte to the electrode, shorten the diffusion path of K^+ . Therefore, it shows excellent cycle stability and rate performance. 3D porous carbon electrode delivers the specific capacity of $174.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 2 500 cycles at current density of $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ and $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a high rate of $4.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$.

Keywords: zinc-thermal; 3D porous carbon; rate performance; cycle stability; potassium ion batteries

当前, 可充电二次电池已在手持电子设备, 交通工具和储能电站等方面得到了广泛应用, 其中锂离子电池因其优异的电化学性能和成熟的生产工艺占据了大部分市场。但由于锂资源在地理上的分布不均且在地壳内的含量较少等原因, 相比于传统铅酸电池, 锂离子电池的成本较高, 这阻碍了其在大型储能设备上的应用^[1-3]。同主族的钾元素与锂元素具有相似的化学性质且资源丰富、而且具有较低的还原电位(K^+/K 氧化还原电势为 -2.97 V)、不与铝发生合金化

反应等优点^[4-6], 因此, 钾离子电池引起了人们的广泛关注^[7-8]。在探索钾离子电池负极材料的过程中, 碳材料具有导电性好, 储量丰富和环境友好等特点, 是研究最为广泛的一类材料。但由于钾离子的半径比锂离子大 (0.138 nm vs 0.076 nm), 传统的石墨负极材料在高倍率充放电过程中会出现结构破碎和粉化, 从而导致容量在循环过程中的快速衰减等问题^[9-12]。

研究表明, 减小材料的尺寸和形成多孔结构可以缓解材料体积变化和增加电解质溶液浸润性, 由

收稿日期: 2019-07-01。收修改稿日期: 2019-09-24。

国家自然科学基金(No.21701163, No.21671181, No.21831006)和安徽省青年基金(No.1808085QB25)资助项目。

*通信联系人。E-mail: ningl@mail.ustc.edu.cn

此可以有效地提高材料的循环性能和倍率性能。基于此,研究者合成了许多类型的多孔碳纳米材料^[13-18]。Xiong 等利用碳纳米管作为钾离子电池负极材料,其在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下容量还有 $102\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[19]。Liu 等用 KOH 刻蚀石墨制备出多孔的活性炭,其充放电循环 100 次后仍保持 $200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量^[20]。Zhang 等通过热解甲壳素制备了氮掺杂的碳微球,将其用于钾离子电池负极时,4 000 次循环后没有明显衰减^[21]。

为了进一步提高碳材料在高倍率下的储钾性能,我们在 NaCl/KCl 熔盐介质中,利用锌粉作还原剂,蔗糖为碳源,制备了一种三维的多孔碳材料,熔盐可以有效吸收反应放出的热,而且让原料充分接触发生反应,锌充当还原剂,而且产生的氧化锌同时作为介孔模板,合成出来的材料具有较大的比表面积和良好的电解液浸润性。同时,独特的三维孔道结构可以有效缓解循环过程中的体积膨胀对电极结构的破坏。该材料用于钾离子电池负极时,在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,经过 2 500 次循环后的容量还有 $174.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $4.4\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高倍率下容量保持在 $170\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,电化学阻抗谱揭示了电极中钾离子较快的扩散速率,体现了三维多孔结构的优越性。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化钠($\geq 99.8\%$,国药集团化学试剂有限公司),氯化钾($\geq 99.8\%$,国药集团化学试剂有限公司),蔗糖(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),锌粉(4N,上海沃凯化学试剂有限公司),浓盐酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇($\geq 99.7\%$,国药集团化学试剂有限公司)均未经过进一步的处理。

1.2 三维多孔碳的制备

将氯化钠、氯化钾在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘干后,按物质的量之比 0.49:0.51 共称取 20 g,与 23 g 锌粉、2.8 g 蔗糖研磨均匀后,转移至 20 mL 不锈钢高温釜中,压实封釜。在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 12 h,待其自然冷却后,用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液、去离子水、无水乙醇依次洗涤样品,放入 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘干后即可得产物。

1.3 电池的组装

将上述所制备的多孔碳与科琴黑(Carbon ECP),羧甲基纤维素酸钠(CMCNa)按 70:20:10 的质量比共 100 mg 在 2 mL 去离子水中混合,球磨珠总质量为 15 g,行星式球磨机转速设置为 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,在行星

式球磨机中搅拌 2 h 后,取出浆料均匀涂覆在铜箔上,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 10 h,即制得极片,活性物质负载量为 $1.0\sim 1.2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。组装钾离子电池时,以钾片为对电极, $0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 六氟磷酸钾(KPF₆)的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(PC)($V_{\text{EC}}:V_{\text{PC}}=1:1$)为电解液,玻璃纤维为隔膜组装 CR2016 型扣式电池,测试电化学性能。

1.4 材料表征与电化学性能测试

采用 Philips X'Pert Super diffractometer X 射线衍射仪对材料的晶体结构进行分析,以 Cu 的 $K\alpha$ 射线作为辐射源, $\lambda=0.154\ 182\text{ nm}$,工作电流和电压分别是 100 mA 和 40 kV,扫描范围是 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫速是 $20^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,利用 JYLABRAM-HR Confocal 激光拉曼光谱仪对材料的结构进行分析,激发光波长为 532 nm。Shimadzu TGA50H 差示扫描量热仪用于热重分析,采用空气气氛条件,温度范围为 $30\sim 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。材料的比表面积和孔径分布是由 BEL SORP-max 比表面和孔径测试仪在氮气氛围下进行测试。使用 JEOL-JSM-6700F 扫描电子显微镜对材料的微观形貌进行分析,工作电压为 10 kV。利用 Hitachi H7650 高分辨透射电子显微镜对材料的形貌和结构进一步分析,加速电压为 200 kV,并采用透射电子显微镜自带的 EDS 对 C、Zn 元素的分布情况进行分析。循环伏安测试(CV)和交流阻抗谱(EIS)由 CHI660D 电化学工作站进行,电池的循环性能和倍率性能测试采用 LAND 电池测试系统,电压区间为 0.01~2 V。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图 1a 为样品的 X 射线粉末衍射花样,在 25.8° 处存在 1 个宽峰,其相比石墨的(002)面的衍射峰有所减小而且峰明显变宽,体现了材料的结晶性较差,而且层间距略微扩大。图 1b 为样品的拉曼光谱,分别位于 $1\ 380$ 和 $1\ 590\text{ cm}^{-1}$ 的 2 个峰为碳材料的特征 D 峰和 G 峰。D 峰对应着材料内部的乱序程度,G 峰对应着 sp^2 碳环平面的伸缩振动,二者积分面积之比($I_{\text{D}}:I_{\text{G}}$)为 1.9,说明样品内部有较多的乱层结构。图 1c 是样品的氮气等温吸脱附曲线,曲线形状为 IV 型,由 BET 多点法测得样品的比表面积为 $221\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。从图中可以看出,在相对压力 0.5~1.0 范围内,曲线存在 1 个 IV 型滞后环,反映了样品中存在大量的介孔,而图 1c 内部的孔径分布曲线表明孔径大小基

本分布在 3.8 和 75 nm, 进一步验证了介孔和大孔的存在。图 1d 为样品在空气中的热重分析曲线, 样品在 385.42 到 611.93 °C 出现了明显的质量损失, 质量损失峰的中心位于 570 °C 附近, 在该温度范围内

质量损失率达到 97.82%, 表明样品具有较高的纯度。

图 2a 为反应过程中未加锌粉, 直接热解蔗糖所得的样品的 SEM 图片, 从图中可以看出, 样品主要

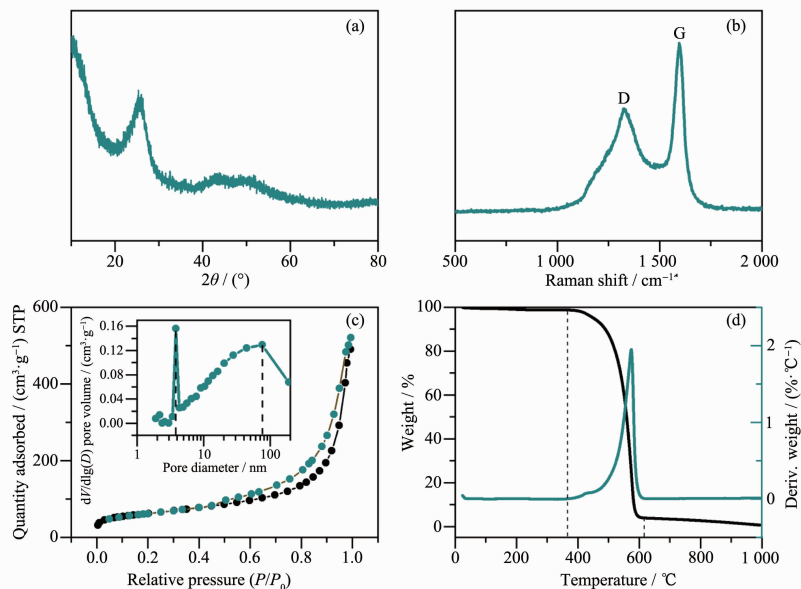


图 1 三维多孔碳的(a) XRD 图, (b) 拉曼图谱, (c) 氮气等温吸脱附曲线及孔径分布图(d) 热重分析曲线

Fig.1 (a) XRD patterns, (b) Raman spectrum, (c) nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution, (d) TGA curves of 3D porous carbon

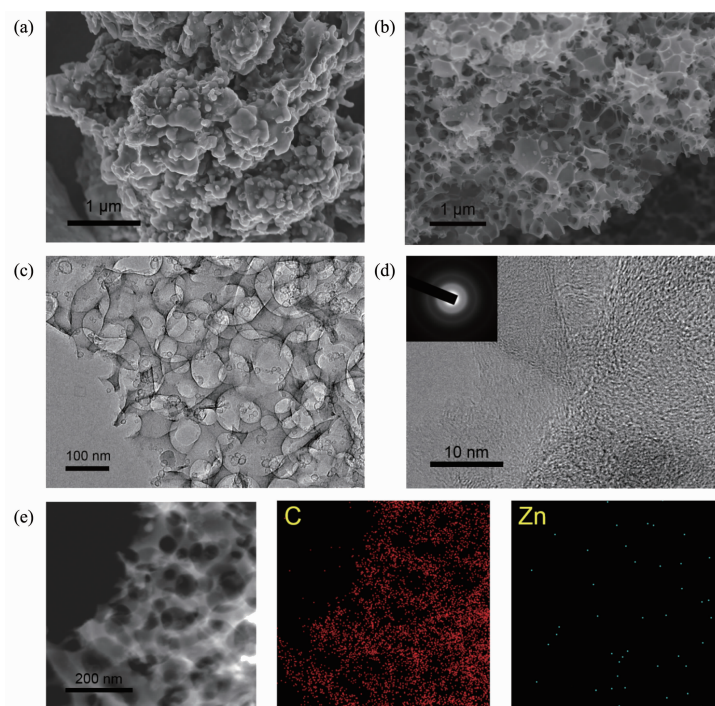


图 2 (a) 反应过程中未加 Zn 粉的反应产物的扫描电镜图, 三维多孔碳的扫描电镜图 (b), 透射电镜图 (c), 高分辨透射电镜图、选区电子衍射图 (d) 和 EDX 图 (e)

Fig.2 (a) SEM of product which prepared in the reaction without Zn, SEM (b), TEM (c), HRTEM, SAED (d) and EDX mapping (e) of 3D porous carbon

是较大的块体,而且颗粒分布不均,而图 2b 所示添加锌粉作为还原剂制备的材料是三维多孔结构,孔道的分布非常均匀。图 2c 是三维多孔碳的透射电镜图,从中看出样品中的碳骨架厚度小于 10 nm,并且存在大量的介孔(2~10 nm)和大孔(70~80 nm)。可能是制备过程中生成的纳米氧化锌充当了模板,在之后的酸洗过程中,氧化锌模板被洗去,而稳定的碳骨架得以保留。如图 2d 所示,选区电子衍射图呈现为光晕,高分辨透射电镜图中显示没有明显的晶格条纹,进一步证明了材料的非晶态。图 2e 为三维多孔碳的 EDX 图谱,从图中可以看出材料骨架基本上由碳元素构成,而在酸洗之后材料中几乎没有锌元素的存在。

2.2 材料的电化学性能表征

图 3a 是三维多孔碳材料和锂片组成半电池后,在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,0~2 V 电压区间内的充放电曲线,材料的首次充放电容量分别为 $252/460 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,对应的库伦效率为 54.8%。从图中可以看

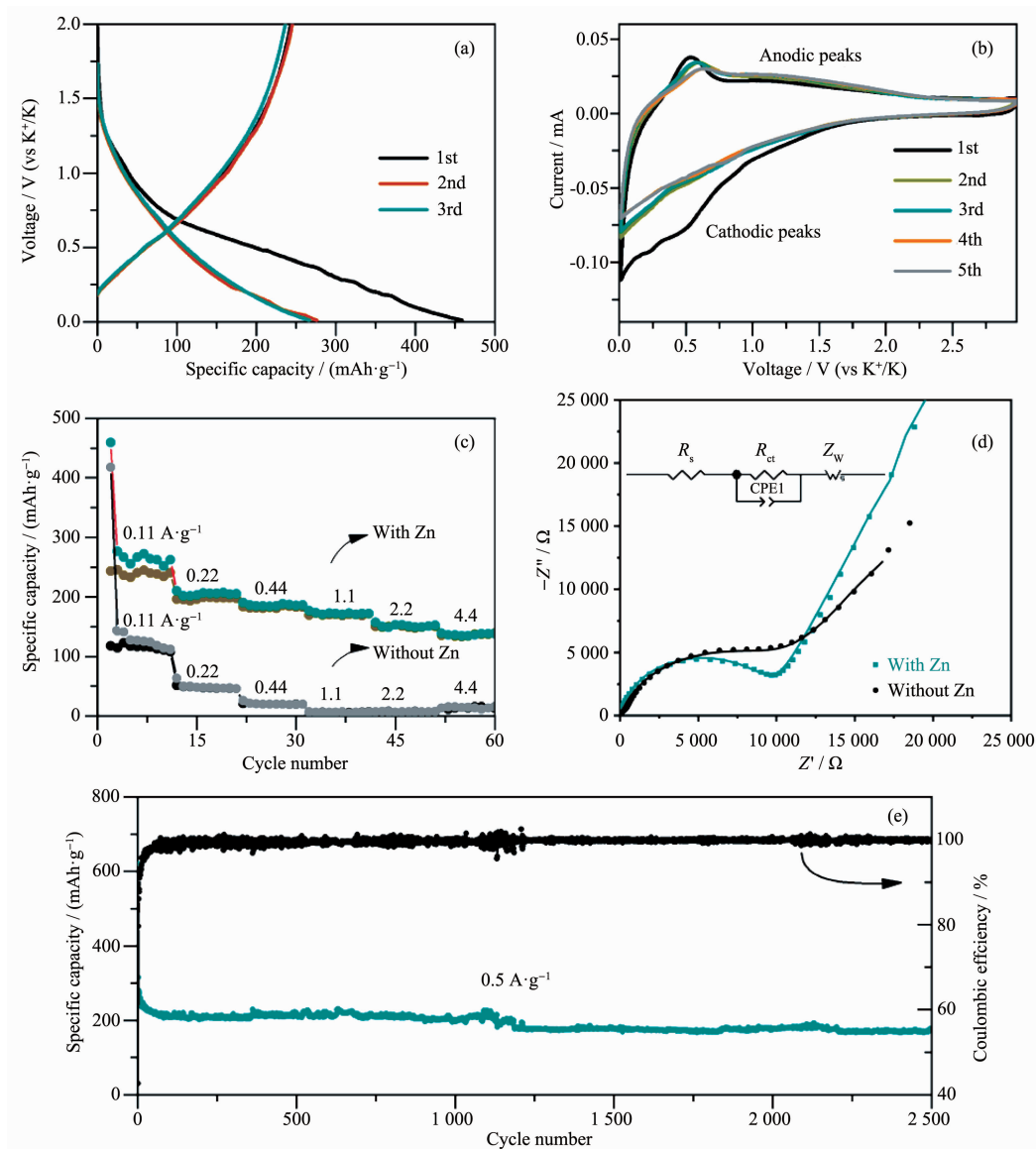


图 3 电化学性能测试: (a) 三维多孔碳作为负极时的充放电曲线; (b) 三维多孔碳作为负极时的循环伏安(CV)曲线; (c) 反应过程中未加 Zn 粉的样品和三维多孔碳的倍率性能; (d) 反应过程中未加 Zn 粉的样品和三维多孔碳的交流阻抗谱图(EIS); (e) 三维多孔碳的长循环性能

Fig.3 Electrochemical properties: (a) Discharge/charge voltage profiles of 3D porous carbon; (b) CV curves of 3D porous carbon materials; (c) Rate performance and (d) Nyquist EIS plots of 3D porous carbon and product which prepared in the reaction without Zn; (e) Long-term cycling properties of 3D porous carbon

出,第二次充放电循环的曲线和第三次基本重合,体现了材料中钾离子嵌脱的高度可逆性。图 3b 中可以看到首次充放电循环的 CV 曲线在 0.5 V 附近有一个不可逆的阴极峰,其对应着 SEI 膜的形成,第二次到第五次循环的 CV 曲线基本重合,位于 0.1 V 附近有一个阴极峰,对应着钾离子在碳层中的嵌入,钾离子脱出的阳极峰位于 0.5 V 附近。图 3c 将反应过程中不加锌粉制备的材料和三维多孔碳的倍率性能进行对比,用氧化锌做模板形成的三维多孔碳材料的倍率性能优异,在 $4.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电流密度下,容量仍然保持在 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而直接热解法得到的碳材料在大电流密度下几乎没有电化学活性。高倍率性能是由其特殊的三维多孔结构决定的,其具有较大的比表面积而且钾离子的迁移路径更短,有利于快速充放电。图 3d 比较了二者的电化学阻抗谱,通过对等效电路进行拟合得到相关的动力学参数, R_{ct} 是和活性物质相关的电荷传输阻抗, Z_w 是与钾离子在活性物质中固体扩散过程相关的 Warburg 阻抗。由得到模拟动力学参数可知三维多孔碳的电荷传输

阻抗 ($8310 \Omega < 9200 \Omega$) 和扩散阻抗都低于直接热解碳材料。为了测试三维多孔碳在长循环过程中的稳定性,在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 2 500 次,如图 3e 所示,材料仍然保持 $174.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高容量,相对于 $230 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始容量,容量保持率为 75.9%,10 次充放电循环之后的库伦效率接近 100%,展现了极好的循环稳定性。

为了进一步分析三维多孔电极的电化学反应机理,在 0.01 至 3.0 V 的电压范围内测试得到 0.2 至 $5.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 不同扫速下的循环伏安曲线,如图 4a 所示,曲线表现出材料具有较强的电容响应。通过对循环伏安曲线的数据进行分析,可以得出相应的 $\lg i - \lg v$ 拟合图,如图 4b 所示。据以往的文献报道,不同扫速下电流与扫速的关系为: $i = av^b$,即 $\lg i = \lg a + b \lg v$, b 为拟合曲线所得的斜率^[22]。其中 $b=0.5$ 时,对应的是法拉第充放电响应, $b=1$ 时,对应的是电容响应^[23]。通过拟合计算可得到,在阴极过程 1 V 处的 b 值为 0.634,在阴极过程 0.5 V 处的 b 值为 0.846,在阴极过程 0.1 V 处的 b 值为 0.891,在阳极过程 0.1 V 处

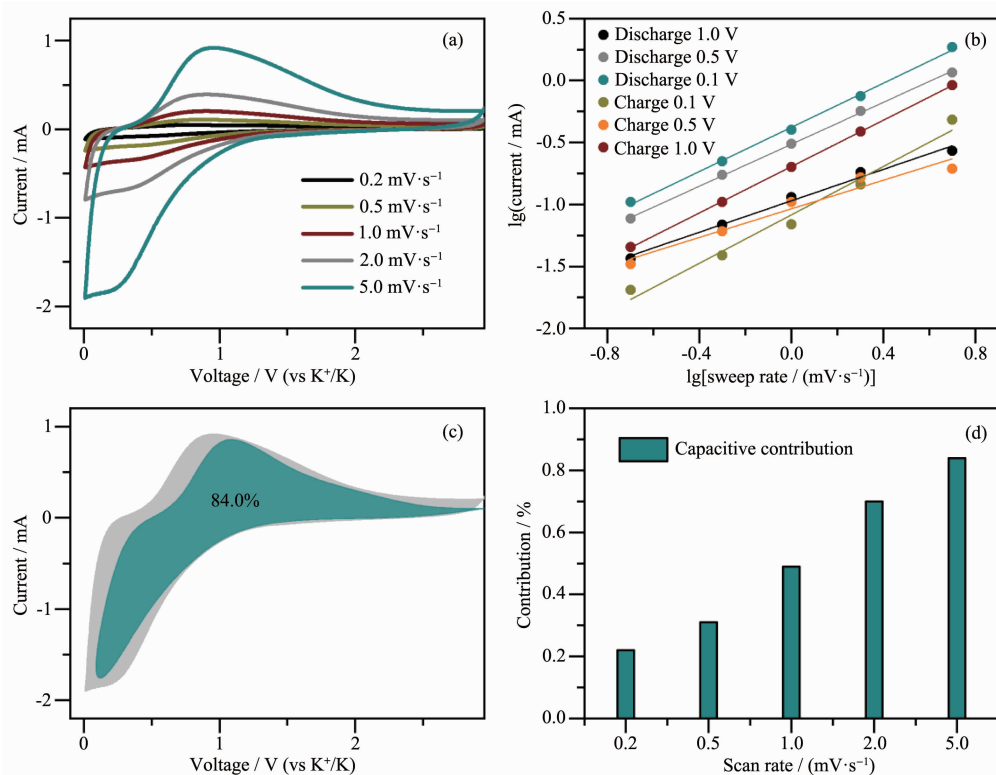


图 4 (a) 三维多孔碳在 0.01~3 V 电压范围内不同扫速下的循环伏安曲线; (b) 相应的 $\lg i - \lg v$ 拟合图; (c) 三维多孔碳在 $5.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的电容贡献; (d) 不同扫速下的电容贡献的百分比

Fig.4 (a) CV curves of 3D porous carbon electrode at different scan rates; (b) Plots of $\lg i$ vs $\lg v$ used to obtain the b values of different cathodic/anodic peaks; (c) Capacitive charge storage contributions at a scan rate of $5.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (d) Contribution ratio of capacitive charge at different scan rates (0.2 to $5.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

的 b 值为 0.976, 在阳极过程 0.1 V 处的 b 值为 0.577, 在阳极过程 0.1 V 处的 b 值为 0.935。此外, 由公式 $i=k_1v+k_2v^{1/2}$ 计算得到的表面控制(k_1v)和扩散控制的电荷比例, 可以对某一扫速下的电容贡献进行分析^[24]。如图 4c 所示, 三维多孔碳电极在 $5.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的电容贡献为 84.0%。图 4d 展现了三维多孔碳电极在 0.2 至 $5.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 不同扫速下的电容贡献百分比, 分别是 22.7%、31.1%、48.9%、70.3% 和 84.0%。结果表明电容贡献比例随着扫速的增加而提高, 有利于材料展现优异的倍率性能^[23]。

3 结 论

通过在熔盐体系中锌热还原蔗糖成功制备了三维多孔碳材料, 材料具有高的比表面积及大量的介孔和大孔。当材料作为钾离子电池负极材料时, 其内部孔道可以有效缓解钾离子电池循环过程中的体积效应, 同时有利于材料在电解液的浸润, 保证了钾离子的快速传输。在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 经过 2 500 次循环后仍保持 $174.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 在 $4.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高倍率下容量保持在 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率接近 100%, 该方法所用的原材料成本较低且制备工艺简单, 展现了较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Wu X, Leonard D P, Ji X. *Chem. Mater.*, **2017**, **29**(12):5031-5042
- [2] Bie X, Kubota K, Hosaka T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(9):4325-4330
- [3] Komaba S, Hasegawa T, Dahbi M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2015**, **60**:172-175
- [4] Li H, Wang Z, Chen L, et al. *Adv. Mater.*, **2009**, **21**(45):4593-4607
- [5] Nagaura T, Tozawa K. *Progress in Batteries & Solar Cells*. Brunswick: JEC Press, **1990**:209
- [6] Nishi Y. *Chem. Rec.*, **2001**, **1**(5):406-413
- [7] Li T, Lin N, Han Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, **10**(49):42469-42474
- [8] Yi Z, Qian Y, Tian J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, **7**(19):12283-12291
- [9] Jian Z, Luo W, Ji X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(36):11566-11569
- [10] Yan K, Lu Z, Lee H W, et al. *Nat. Energy*, **2016**, **1**(3):16010
- [11] Luo W, Wan J, Ozdemir B, et al. *Nano Lett.*, **2015**, **15**(11):7671-7677
- [12] Xing Z, Qi Y, Jian Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, **9**(5):4343-4351
- [13] Jian Z, Hwang S, Li Z, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, **27**(26):1700324
- [14] Yi Z, Wang W, Qian Y, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, **6**(11):14230-14238
- [15] Li Y, Jiang S, Qian Y, et al. *Chem. Commun.*, **2019**, **55**(47):6751-6754
- [16] Li W H, Ning Q L, Xi X T, et al. *Adv. Mater.*, **2019**, **31**(4):1804766
- [17] Wang Y Y, Hou B H, Ning Q L, et al. *Nanotechnology*, **2019**, **30**(21):214002
- [18] Wang P, Ye H, Yin Y X, et al. *Adv. Mater.*, **2019**, **31**(4):1805134
- [19] Xiong P, Zhao X, Xu Y. *ChemSusChem*, **2018**, **11**(1):202-208
- [20] Liu D, Huang X, Qu D, et al. *Nano Energy*, **2018**, **52**:1-10
- [21] Chen C, Wang Z, Zhang B, et al. *Energy Storage Mater.*, **2017**, **8**:161-168
- [22] Wang J, Polleux J, Lim J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(40):14925-14931
- [23] Conway B E, Birss V, Wojtowicz J. *J. Power Sources*, **1997**, **66**(1/2):1-14
- [24] Li P, Hwang J Y, Park S M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, **6**(26):12551-12558