

2012-08-28

Influences of Particle Size and Sulfuric Acid Treatment on the Electrochemical Performance of Bamboo Charcoal

Yu YAO

Ai-Shui YU
asyu@fudan.edu.cn

Recommended Citation

Yu YAO, Ai-Shui YU. Influences of Particle Size and Sulfuric Acid Treatment on the Electrochemical Performance of Bamboo Charcoal[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012, 18(4): Article 6.

DOI: 10.61558/2993-074X.2923

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss4/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

颗粒粒径与硫酸处理对竹碳电极 电化学性能的影响

姚 煜, 余爱水*

(复旦大学 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 化学系, 新能源研究院, 上海 200438)

摘要: 将竹碳进行球磨和硫酸处理, 比较颗粒粒径和硫酸处理时间对竹碳电极电化学性能的影响. 结果表明, 平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ 的竹碳电极具有较好的充放电效率, 而硫酸处理可有效提高材料的放电容量. 硫酸处理 18 h 的竹碳电极首次放电比容量可达 $328.2\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环后其比容量仍保持 $302.3\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 显示出优异的循环寿命.

关键词: 竹碳; 负极材料; 锂离子电池

中图分类号: O646; TM912.9

文献标识码: A

碳质材料是最早应用于锂离子电池负极的材料. 目前商业化的锂离子电池采用的碳材料主要有石墨^[1]与石油焦^[2]. 这些碳材料属于不可再生资源, 均需高温处理, 生产工艺复杂. 且石墨化碳对电解液敏感, 充放电过程中会发生溶剂化锂离子共嵌, 致使电极表层膨胀、发生剥落^[3]. 竹碳是竹材及加工剩余物经高温热解的产物, 处理温度低, 生产工艺简单, 属于天然可再生资源, 适于规模化应用. 然而, 竹碳由生物性碳源制备, 含有较多的金属元素和杂质, 大大影响其电化学性能^[4]. 本文对低温烧制的竹碳样品进行球磨及表面酸处理, 可有效去除竹碳金属杂质, 改善其表面活性, 以期提高竹碳电极的电化学性能.

1 实验

1.1 样品制备与表征

1.2 g 天然毛竹烧制的竹碳样品经球磨后, 加入 30 mL 浓硫酸, 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下搅拌加热 6、10、14 和 18 h, 冷却至室温, 用去离子水反复洗涤至洗涤液呈中性. 将样品烘干, 置于管式炉中氮气保护下加热 ($900\ ^\circ\text{C}$, 5 h), 自然冷却即可. 使用扫描电子显微镜 (JEOL JSM-6390) 观察竹碳样品形貌, 比表面测定仪 (Quantachrome Autosorb-iQ) 测定其比表面. 金属元素含量由 ICP 仪 (Thermo E IRIS Duo)

测试.

1.2 电池组装与测试

竹碳样品和粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按 9:1 (by mass) 加入适量 N,N-二甲基吡咯烷酮, 反复搅拌混合物成稠状, 涂覆于铜箔 ($\phi = 14\ \text{mm}$) 上, 晾干. 用油压机压片 (10 MPa), 将极片真空干燥 ($80\ ^\circ\text{C}$, 12 h) 即得正极. 与金属锂片电极、 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) + 碳酸二乙酯 (DEC) (EC:DEC = 1:1, by mass) 电解液和聚丙烯隔膜 (Celgard 2300) 在氩气保护的手套箱 (Mikrouna, Superstar 1220/750/900) 中装配成扣式电池 (搁置 24 h). 用 Land-CT2001A 自动充放电测试仪 (武汉金诺) 测试电极恒流充放电曲线, 电流密度 $50\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 电压范围 $0\sim 2\ \text{V}$.

2 结果与讨论

图 1 是不同球磨时间竹碳形貌的 SEM 照片. 从照片可见, 球磨时间增长, 竹碳颗粒平均粒径逐渐变小, 4 h 球磨竹碳样品平均粒径最小 ($< 5\ \mu\text{m}$). 球磨时间再继续延长, 粒径不再减小.

不同球磨时间的竹碳比表面及其电极首次充放电容量与库仑效率列于表 1. 从表中可以看出, 竹碳颗粒粒径减小, 其比表面积迅速增大. 因为竹碳由天然植物烧制而成, 植物纤维有大量微孔道,

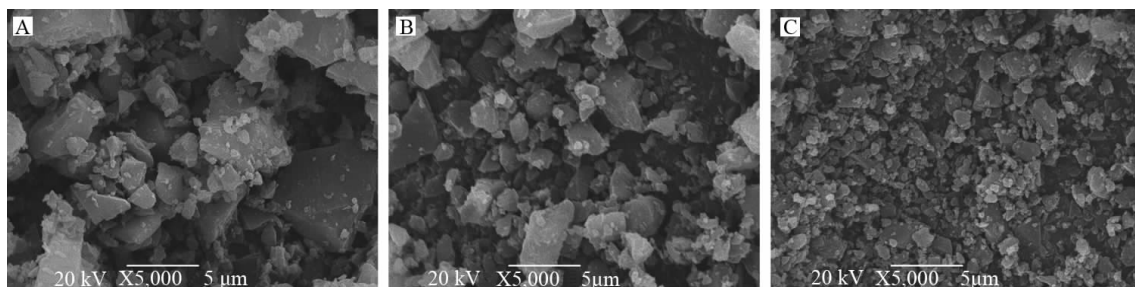


图1 不同球磨时间制得竹碳的SEM照片 A. 1 h; B. 2 h; C. 4 h

Fig.1 SEM images of bamboo charcoal milled with different time A. 1 h; B. 2 h; C. 4 h

表1 不同球磨时间竹碳的比表面与电极首次充放电比容量及效率

Tab.1 Special surface area, first discharge capacity, charge capacity and coulombic efficiency of bamboo charcoal milled with different time

Milled time /h	Special surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	First charge capacity /($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	First discharge capacity/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Coulombic efficiency/%
1	279.4	321.5	208.7	64.9
2	465.3	387.5	201.3	52.0
4	501.5	490.9	180.8	36.8

磨碎后这些孔道断裂暴露造成较大的比表面,其电极充电比容量相应增加,4 h 球磨竹碳电极充电容量可达 $490.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 大比表面电极可吸附更多的锂离子,首次充电形成的 SEI 膜也消耗更多的锂离子. 电极放电比容量随其比表面积增大而有所减小,表明表面孔道过多并不利于锂离子的脱嵌. 从电极首次库仑效率看出,较大比表面积电极首次充电需消耗更多的锂离子,因而也造成更大的不可逆容量损失.

图2 示出不同球磨时间竹碳电极首次充放电曲线. 由图可知,嵌锂过程发生于 0.5 V 以下,曲线呈斜坡形,在 0.25 V 附近有 1 个电位平台,明显不同于石墨电极的充电曲线^[5],而与玻碳电极的曲线^[6]更相似. 脱锂过程发生于 0.5 V 以上,嵌脱电位呈现滞后现象.

表2 列出了不同硫酸处理时间竹碳样品碱金属含量及其电极首次充放电容量. 从表2 中可以看出,硫酸处理后竹碳样品的碱金属元素含量大大降低,其中含量最高的 K 元素经 18 h 硫酸处理由 0.62% 降到 0.03% ,而其电极首次放电比容量从 $208.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $328.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 这些碱金属元素在竹碳中以离子态存在,阻碍了锂离子的嵌入,降低其含量后电极的放电比容量就得以改善.

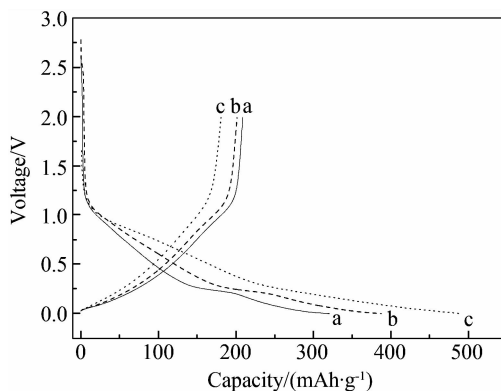


图2 不同球磨时间竹碳电极首次充放电曲线
a. 1 h; b. 2 h; c. 4 h

Fig.2 First discharge and charge profiles of bamboo charcoal milled with different time a. 1 h; b. 2 h; c. 4 h

图3 是硫酸处理前和经硫酸处理 18 h 后竹碳样品的红外光谱图. 图中显示,硫酸处理样品 3400 cm^{-1} 处 OH^- 峰减小,而 1100 cm^{-1} 处 $-\text{SO}_4^{2-}$ 峰有所增强. 文献曾报道,这是样品表面 $-\text{OH}$ 基团被 $-\text{HSO}_3$ 和 $-\text{HSO}_4$ 基团取代^[7]. 大量 OH^- 使样品表面呈微弱的酸性,锂离子与 H^+ 置换后不易脱离. 而有大量 $-\text{HSO}_3$ 和 $-\text{HSO}_4$ 基团时样品表面呈较强酸性,与 H^+ 置换锂离子后放电时更易脱出,因此提高了电极的放电容量.

表 2 不同硫酸处理时间竹碳中 K、Na、Ca 的含量* 及其电极首次放电比容量

Tab.2 The K, Na, Ca contents* and first discharge capacity of bamboo charcoal treated by sulfuric acid with different time

Treatment time	K/%	Na/%	Ca/%	First discharge capacity/ (mAh·g ⁻¹)
0	0.620	0.354	0.320	208.7
6	0.156	0.746	0.726	287.3
10	0.034	0.398	0.084	314.4
14	0.029	0.044	0.057	332.2
18	0.031	0.046	0.055	328.2

* Measured by ICP

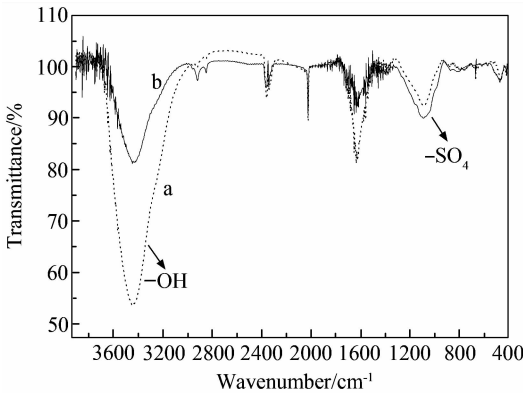


图 3 未处理(a)与 18 h 硫酸处理(b)竹碳样品红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of bamboo charcoal without (a) and with (b) 18 h treated by sulfuric acid

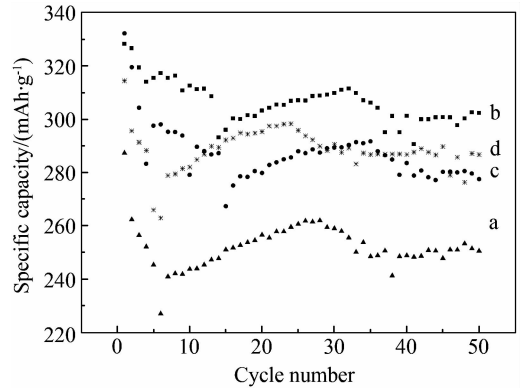


图 4 经不同硫酸处理时间竹碳电极的循环寿命曲线
a. 6 h; b. 10 h; c. 14 h; d. 18 h

Fig. 4 Cycle performances of bamboo charcoal treated by sulfuric acid with different time
a. 6 h; b. 10 h; c. 14 h; d. 18 h

图 4 是经不同硫酸处理时间竹碳电极的放电循环寿命曲线. 可以看出,竹碳电极的放电比容量随硫酸处理时间的增长而有所提高,因其可去除更多的金属杂质,在电极表面形成更多的一HSO₃ 和一HSO₄ 基团. 硫酸处理 18 h 的竹碳电极首次放电容量为 328.2 mAh·g⁻¹,50 次循环后其比容量仍保持 302.3 mAh·g⁻¹,显示出优异的循环寿命.

3 结 论

竹碳样品经球磨后可得不同粒径的颗粒,1 h 球磨的样品平均粒径约 5 μm. 该电极首次放电容量为 208.7 mAh·g⁻¹,库仑效率 64.9%;4 h 球磨电极的首次放电比容量 180.8 mAh·g⁻¹,库仑效率为 36.8%. 球磨使竹碳颗粒变小,比表面增大,充电时电极形成SEI膜消耗更多锂离子,也阻

碍了锂离子的脱嵌. 硫酸处理后的竹碳电极放电比容量可得以提高,18 h 硫酸处理的竹碳电极首次放电比容量 328.2 mAh·g⁻¹,50 次循环后该电极仍保持比容量 302.3 mAh·g⁻¹. 硫酸处理可除去竹碳的金属杂质,使其表面形成大量的一HSO₃ 和一HSO₄ 基团,放电时锂离子更易脱出,从而增加了电极放电比容量.

参考文献 (References) :

[1] Menachem C, Wang Y, Flowers J, et al. Characterization of lithiated natural graphite before and after mild oxidation[J]. Journal of Power Sources, 1998, 76(2): 180-185.
[2] Chen J M, Yao C Y, Cheng C H, et al. Cokes as negative electrodes in secondary batteries[J]. Journal

- of Power Sources, 1995, 54(2): 494-495.
- [3] Nakamura H, Komatsu H, Yoshio M. Suppression of electrochemical decomposition of propylene carbonate at graphite anode in lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 1996, 62(2): 219-222.
- [4] Wu H M(吴惠明), Tu J P(涂江平), Li Y(黎阳), et al. Characterization and electrochemical performance of bamboo charcoal[J]. Journal of Materials Science & Engineering (材料科学与工程学报), 2005, 23(2): 157-159.
- [5] Zhou Y Y(周友元), Li X H(李新海), Guo H J(郭华军), et al. Study on the performance of carbon-graphite composite coated by pitch[J]. Journal of Functional Materials(功能材料), 2007, 38(6): 955-957.
- [6] Yin G P(尹鸽平), Cheng X Q(程新群), Gao Y Z(高云智), et al. Influence of phosphorus-doping on lithium intercalation behavior of hard and soft carbons[J]. Materials Science & Technology(材料科学与工艺), 2003, 11(2): 159-163.
- [7] Kim Y J, Lee H J, Lee S W, et al. Effects of sulfuric acid treatment on the microstructure and electrochemical performance of a polyacrylonitrile (PAN)-based carbon anode[J]. Carbon, 2005, 43(1): 163-169.

Influences of Particle Size and Sulfuric Acid Treatment on the Electrochemical Performance of Bamboo Charcoal

YAO Yu, YU Ai-Shui*

(Department of Chemistry, Institute of New Energy, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract: The bamboo charcoal had been milled and treated by sulfuric acid. The influence of as-prepared material particle size and sulfuric acid treatment on the electrochemical performance had been studied. The result displays that the bamboo charcoal with mean particle size about 5 μm has the best first coulombic efficiency. Sulfuric acid treatment could raise the discharge capacity of bamboo charcoal, and the first discharge capacity of 328.2 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ was obtained with the bamboo charcoal treated by sulfuric acid for 18 h. Furthermore, the capacity of 302.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ could be maintained for 50 cycles, showing good cyclability.

Key words: bamboo charcoal; anode; lithium ion battery