

芝麻杆生物质碳制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 锂离子 复合电极材料及其性能

杜逸轩, 刘 辉, 付争兵*, 赵毅伟

(湖北工程学院 化学与材料科学学院, 湖北 孝感 432000)

摘 要:以 KOH 为活化剂对芝麻杆进行活化以及碳化处理, 得到多孔芝麻杆基生物质碳, 以此作为碳源, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为铁源, 借助水热法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合电极材料。对制备的复合电极材料进行 XRD、SEM 和拉曼光谱表征, 结果显示复合材料仍具有芝麻杆生物质碳的内部遗传孔结构, 且碳有部分石墨化; 对材料进行电化学性能测试, 发现在电流为 100 mA/g 时, 芝麻杆生物质碳与物质质量比为 1:150 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 NaOH 混合溶液水热反应得到的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合电极材料首次放电比容量为 1 439.4 mAh/g, 循环 150 周期后, 材料的比容量为 908.6 mAh/g。

关键词:生物质碳; 复合电极材料; 锂离子电池

中图分类号: TQ127.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-4824(2020)06-0005-04

芝麻是我国的油料作物之一, 农民在收获芝麻后, 芝麻杆就地焚烧或者随便丢弃, 造成环境破坏的同时也占用了土地资源。考虑到芝麻杆的碳质组成和生物结构, 把芝麻杆制备成多孔碳并与过渡金属氧化物复合, 利用碳质组分的优良导电性和过渡金属氧化物的高比容量, 可制备性能优异的电池电极材料^[1-3]。本文将芝麻杆作为原材料通过酸和碱处理除去杂质, 经过预碳化处理, 然后再活化和碳化处理, 制备得到具有良好的导电性、高比表面积、高稳定性的生物质活性碳, 将它作为碳源和铁源, 借助水热法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合电极材料, 并考察复合电极材料的性能。本研究为农业废弃物芝麻杆的资源化利用提供了可行的路径。

1 材料与方法

1.1 材料

芝麻杆取自孝感市西城郊区, 氢氧化钾和盐

酸均为国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯试剂。

1.2 试验方法

1.2.1 复合材料的制备流程图

将芝麻杆分别用 1 mol/L 的盐酸溶液和 1 mol/L 的氢氧化钾溶液浸泡以去除芝麻杆中的金属离子和油脂, 然后放到马弗炉中并在 300 ℃ 保温 2 h 进行预碳化处理; 将碳化好的芝麻杆分别放入物质质量比为 1:100、1:150、1:200 的铁氰化钾和 NaOH 混合溶液 140 ℃ 水热反应 4 h, 得到的产物分别标记为 ZM-1、ZM-2、ZM-3。芝麻杆和铁氰化钾分别制备的纯碳和氧化铁记为 ZM 和 Fe_2O_3 。

1.2.2 级片制备制备及电池的组装

将样品材料和 PVDF 按质量比(8:1)和十二甲基吡咯烷酮混合成糊状物, 然后均匀涂到铜箔上, 在 80 ℃ 真空烘箱中干燥 24 h, 经过压片(10 MPa)、裁片、称量及计算活性物质质量后, 在充满

收稿日期: 2020-09-15

基金项目: 湖北省大学生创新创业训练计划项目(S202010528059)

作者简介: 杜逸轩(2001-), 男, 湖北武汉人, 湖北工程学院化学与材料科学学院学生。

付争兵(1978-), 男, 湖北汉川人, 湖北工程学院化学与材料科学学院副教授, 博士, 本文通信作者。

氟气的手套箱中,以金属锂片为对电极,Celgard 2400 为隔膜,1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯,碳酸二乙酯和甲基碳酸乙烯,体积比为 1:1:1 作为电解液,组装成 R2016 型纽扣式电池。

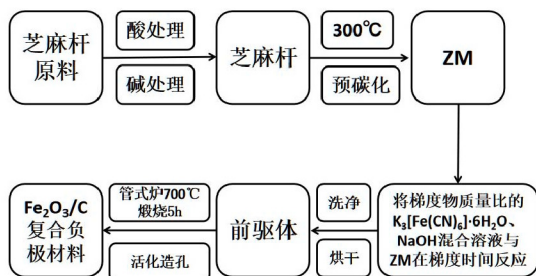


图1 复合材料的制备流程图

1.2.3 材料表征

样品物相分析采用粉末 X 射线衍射仪 (XRD, 德国布鲁克), 工作条件为: $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 加速电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 样品形貌采用扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子) 来测试。用 CHI660E 型电池测试系统对扣式电池进行恒流充放电测试, 电压为 0.8 ~ 2.5 V; 用 VMP3/Z 电化学工作站进行循环伏安测试, 扫描速度为 0.1 mV/s, 电压为 0.01 ~ 2.0 V。

2 结果与分析

2.1 材料的物相分析

为了解制备材料的晶体结构, 选取 ZM-2 样品进行 XRD 测试, 结果见图 2。对 XRD 图中衍射峰进行对比分析, 发现其与 Fe_2O_3 的标准卡片 (PDF # 33-0664) 完全相同, 其中在 33.1° 、 35.6° 、 49.4° 、 54.0° 和 62.4° 峰位处的衍射峰最为尖锐, 其对应着 Fe_2O_3 的 (220) 晶面、(011) 晶面、(100) 晶面、(511) 晶面以及 (110) 晶面, 说明水热法成功制得了 Fe_2O_3 , 图谱中的衍射峰都很尖锐, 表明制备的材料结晶性能非常好, 但是图谱中没有发现芝麻秆碳材料所对应的峰位, 这说明制备的芝麻秆碳材料以无定形态存在。

2.2 材料的拉曼光谱分析

为了验证 XRD 的结果, 进一步对 ZM-2 样品进行拉曼分析, 结果见图 3。其中位于 1360 cm^{-1} 处的 D 特征峰, 其对应的是无序化的 sp^2 碳; 位于 1550 cm^{-1} 处的 G 特征峰, 其对应的是石墨化 sp^2 碳。经过计算峰面积, $I_D/I_G = 0.96$, 说明制备的生物物质碳材料的石墨化度很高, 材料倾向于短程有序。碳材料能够形成表面充足的官能团, 不仅提高了其容量, 而且为活性物质提供了充足的形

核位点^[4]。

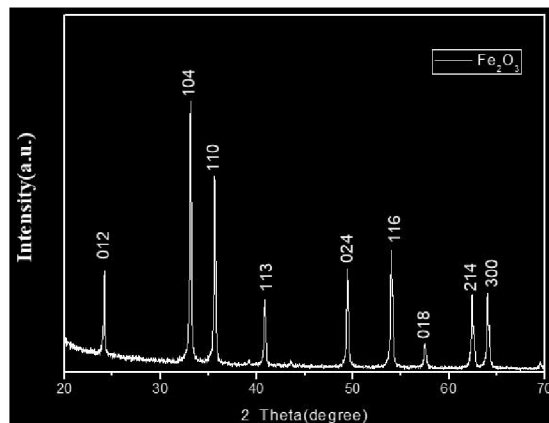


图2 ZM-2 材料的 XRD 图谱

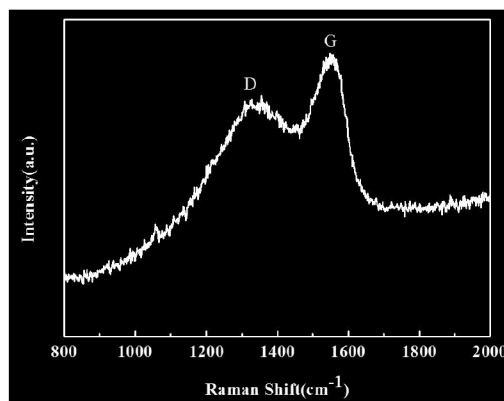


图3 ZM-2 材料的拉曼光谱图

2.3 材料的扫描电镜

从图 4(a)可以看出, 芝麻秆碳样品都保持了芝麻秆原有的内部孔道结构, 即一维大的管束和褶皱较多的薄壁组成孔道。从图 4(b)可以看出, 制备的 Fe_2O_3 呈规则的八面体形状, 这种结构堆积会产生狭缝孔, 孔道可有效缓冲电极材料在电化学反应中体积变化所产生的应力。 Fe_2O_3 镶嵌在芝麻秆孔中形成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合电极材料, 芝麻秆的褶皱壁面和孔洞可有效固定、分散和负载活性物质, 保证了电解液和锂离子能进入材料内部, 在电池的充放电过程中, 孔结构缩短了锂离子的迁移路径, 从而提高迁移速率, 有利于材料的电化学性能提高^[5]。

2.4 材料的电化学性能

将材料在电流密度为 100 mA/g 条件下进行循环测试。测试的结果见图 5。ZM-1、ZM-2、ZM-3 的首次放电比容量分别为 1 280.5 mAh/g、1 333.1 mAh/g、1 383.3 mAh/g, 均高于纯芝麻秆碳材料的比容量。随着铁氰化钾物质的量的增加, 复合材料的第一次放电比容量明显增加, 说明材料中氧化铁的含量越多, 材料的电化学性能越

好,但是 ZM-3 材料在后期循环稳定性比较差,其在 40 圈以内直接从 1 383.3 mAh/g 降到 793.2 mAh/g,而且在 90 圈以后仍然有明显下降,说明氧化铁过多会导致电池循环稳定性差,因为此时过多的氧化铁在芝麻杆碳中的分布较差。相比而言,ZM-2 材料的循环稳定性更好,一是复合材料中氧化铁含量适中,提供了高的比容量;二是氧化铁在芝麻杆碳中分布较好,芝麻杆本身的生物遗传孔结构不仅有利于电子的传输,而且为氧化铁提供了分布空间。

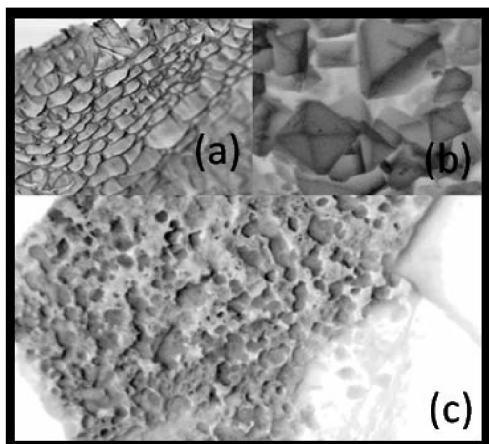


图 4 ZM-2 材料的拉曼光谱图

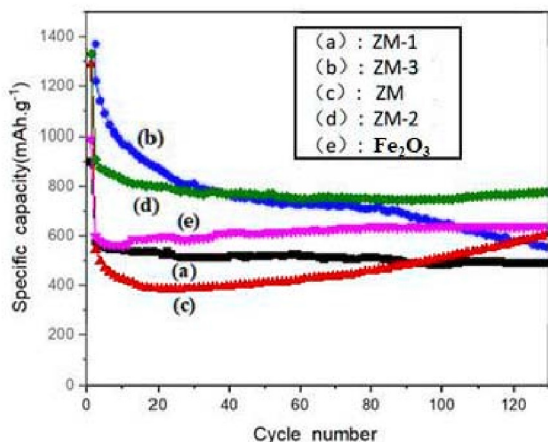


图 5 ZM-2 材料的循环图

图 6 是 ZM-2 材料的循环伏安图。分析材料的第 1 周的循环过程,可以发现在 0.15 V、0.64 V 以及 1.41 V 三个位置出现凹峰,其中 0.64 V 处的凹峰与 Fe_2O_3 的还原过程有关;在 0.5 V 和 1.55 V 两个位置出现凸峰,其中 1.55 V 处的凸峰与单质铁被氧化成三氧化二铁有关。0.15 V 处的凹峰以及 0.5 V 处的凸峰可能与锂离子电池的充放电时锂离子的嵌入脱出有关。从图 6 中我们看到,第 2、3、4、5 周材料的循环伏安图基本重合,这表明制备的材料循环稳定性优良,结构比较

稳定,材料性能优异。

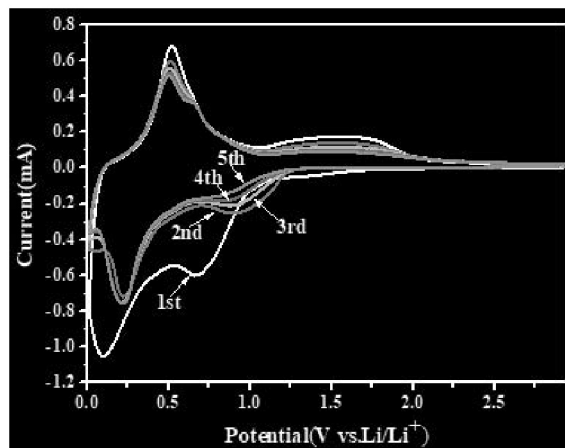


图 6 ZM-2 材料的循环伏安图

将 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合材料 ZM-2 与单一的 Fe_2O_3 和生物质碳材料进行对比分析,测试结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,复合材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 的电阻小于 Fe_2O_3 的电阻,但是要大于纯生物质碳,这是由于芝麻杆生物质碳拥有天然的管道结构,而且在管道结构的管壁上还有很多的褶皱,有利于增加材料的比表面积,能够在电池充/放电过程中为锂离子的嵌入和脱出提供更多的位点,以此来提高锂离子的迁移速率,从而达到减小 ZM-2 材料的电阻的目的。同时,芝麻杆生物质碳拥有天然的管道结构以及管壁上的褶皱,为 Fe_2O_3 提供了附着位点,以便于更好地合成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合电极材料。对于合成以后的芝麻杆生物质碳复合材料,其管道内部由于 Fe_2O_3 的附着给锂离子提供了更多的附着位点,在充放电时更加有利于锂离子的嵌入和脱出,从而提高其电化学性能^[6]。

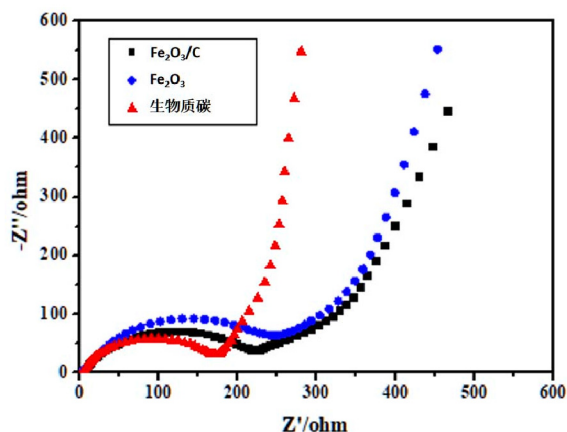


图 7 样品交流阻抗图谱

3 结论

以农业废弃物芝麻杆为生物质碳源,通过直

接碳化制备了多孔生物质碳材料。以此作为碳源, $K_3[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ 为铁源, 借助水热法制备 Fe_2O_3/C 复合电极材料。制备的复合材料具有芝麻秆生物质碳的内部遗传孔结构, 且碳有部分石墨化; 对复合材料进行电化学性能测试, 发现在电流为 100 mA/g 时, 芝麻秆生物质碳与物质质量比为 1 : 150 的 $K_3[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ 和 NaOH 混合溶液水热反应 4 h 处理得到的 Fe_2O_3/C 复合电极材料首次放电比容量为 1 439.4 mAh/g, 循环 150 周期后, 材料的比容量为 908.6 mAh/g。

[参 考 文 献]

- [1] WEN X G, WANG S H, DING Y, et al. Controlled growth of large-area, uniform, vertically aligned arrays of Fe_2O_3 nanobelts and nanowires [J]. The Journal of physical chemistry B, 2005, 109:215–220.
- [2] 刘树和, 赵淑春, 姚耀春, 等. 稻壳制备锂离子电

池多孔硅负极材料[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2014(6):14–18.

- [3] 钟晓晓, 王涛, 原文丽, 等. 生物碳的制备、改性及其环境效应研究进展[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2017, 40(5):44–50.
- [4] 王晓丹, 马洪芳, 刘志宝. 多孔生物质碳材料的制备及应用研究进展[J]. 功能材料, 2017, 48(7):7035–7040.
- [5] FENG H, HANG H, DONG H, et al. Hierarchical structured carbon derived from bagasse wastes: A simple and efficient synthesis route and its improved electrochemical properties for high-performance supercapacitors[J]. Materials research bulletin, 2016, 302:164–173.
- [6] ESSANDOH M, KUNWAR B, PITTMAN C U, et al. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 265:219–227.

Preparation and Properties of Fe_2O_3/C Based on Biomass Carbon from Sesame Stem for Lithium Ion Battery

Du Yixuan, Liu Hui, Fu Zhengbing*, Zhao Yiwei

(College of Chemistry and Materials Science, Hubei Engineering University, Xiaogan, Hubei 432000, China)

Abstract: In this paper, sesame stem-based biomass porous carbon was prepared through the activation and carbonization of sesame stems using KOH as an activator. And then the biomass carbon and $K_3[Fe(CN)_6]$ were used to prepare Fe_2O_3/C composite electrode materials by hydrothermal method. XRD, SEM and Raman spectrometer were used to characterize the material. The results show that the porous carbon material exhibited an amorphous structure, and a part graphitization, and still had the internal genetic structure of sesame stem biomass carbon. Electrochemical performance results showed the first discharge specific capacity of Fe_2O_3/C composite electrode material obtained by reaction of $K_3[Fe(CN)_6]$ and NaOH mixed solution with sesame stem biomass carbon to material ratio of 1:150 was 1439.4 mAh/g. After 150 cycles of charge and discharge, the specific capacity of the material could still reach 908.6 mAh/g.

Key Words: biomass carbon; composite electrode material; lithium ion battery

(责任编辑: 邹礼平)