

竹签基碳材料的制备及储锂性能研究

夏元浩¹, 李霖云², 马超^{1*}

¹上海交通大学国家电投智慧能源创新学院 上海

²上海卫星工程研究所 上海

【摘要】日常生活中,竹签在餐饮行业中随处可见且使用量庞大,如何合理利用使用后的废旧竹签迫在眉睫。传统填埋与焚烧等处理方式会对环境产生极大危害。本文通过回收废旧竹签,采用一步法高温煅烧制备成碳基负极材料,并将其制作成电极,组装锂离子电池进行电化学循环性能测试。实验结果表明:在100 mA/g的电流密度下,首次放电比容量为326 mAh/g,经过100次循环后,放电比容量依然较高的保持在260 mAh/g,表现出优越的循环稳定性及良好的电化学储锂性能。本研究为合理解决利用废旧竹签提供了一种新思路。

【关键词】竹签; 负极材料; 循环稳定性; 锂离子电池

【收稿日期】2024年12月1日

【出刊日期】2024年12月20日

【DOI】10.12208/j.ijms.20240002

Preparation and lithium storage properties of skewer-based carbon materials

Yuanhao Xia¹, Jiyun Li², Chao Ma^{1*}

¹College of Smart Energy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai

²Shanghai Institute of Satellite Engineering, Shanghai

【Abstract】 In daily life, bamboo sticks are widely used in the catering industry resulting in significant waste. There is an urgent need to find sustainable methods for utilizing these discarded bamboo sticks. Traditional disposal methods, such as landfilling and incineration, can severely harm the environment. In this study, we focus on recycling waste bamboo sticks through a one-step high-temperature calcination process to prepare carbon-based anode materials. We fabricated electrodes and assembled lithium-ion batteries to conduct electrochemical cycling performance tests. The results indicate an initial discharge specific capacity of 326 mAh/g at a current density of 100 mA/g. After 100 cycles, the discharge specific capacity remains high at 260 mAh/g, demonstrating excellent cycling stability and effective lithium storage performance. This study provides a novel approach to the sustainable utilization of waste bamboo sticks.

【Keywords】 Bamboo sticks; Anode material; Cycling stability; Lithium-ion battery

全球环境危机日益严峻,走可持续发展道路已经成为国际社会的普遍共识。面对资源枯竭、环境污染等问题,世界各国正积极探索能源转型与绿色发展的新路径^[1]。在这一背景下,可充电锂离子电池作为当前主流的电能储存与转换设备,其成本效益的提升对于推动新能源领域的转型进程至关重要^[2-5]。因此,开发低成本、高性能的锂离子电池负极材料,已经成为推动锂离子电池技术发展的关键

需求^[6-7]。

生物质基垃圾是日常生活中常见的垃圾,如何妥善处理生物质基垃圾是当今社会需要面对的重要环境问题^[8-13]。在餐饮行业中,竹签的使用范围广、消耗量大。如果废旧竹签被随意填埋,不仅会占用宝贵的土地资源,还会造成大量的树木资源浪费;若被焚烧处理,则会释放大量二氧化碳,加剧全球气候变暖。因此,探索废旧竹签的高附加值回收途

作者简介:夏元浩(2004-)男,山东人,上海交通大学国家电投智慧能源创新学院,本科生,研究方向:锂离子电池关键电极材料;

*通讯作者:马超(1988-)男,上海人,上海交通大学国家电投智慧能源创新学院助理研究员,研究方向:新型储能器件及关键电极材料。

径, 对于推动资源循环利用、减轻环境压力具有至关重要的意义。这不仅有助于解决废旧竹签处理难题, 还能为资源节约型和环境友好型社会建设贡献力量。

基于上述背景, 本研究工作聚焦于废旧竹签这一生物质废弃物, 将废旧竹签转化为锂离子电池用碳基负极材料, 以实现废旧竹签的高附加值再利用。本研究采用一步法高温煅烧废旧竹签, 对废旧竹签进行处理, 制备得到无定形碳基负极材料。通过扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线衍射 (XRD) 等现代分析手段, 详细表征材料的微观结构与性质, 并进行电化学循环性能测试, 研究其作为锂离子电池负极材料的电化学性能。本研究成果将不仅有效避免了大量废旧竹签被填埋或焚烧所带来的环境污染问题, 还为废旧竹签的回收提供了新思路。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

实验材料: 废旧竹签、导电剂超导炭黑 (SP)、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、金属锂、铜箔、隔膜 (型号 Celgrad2400)、锂离子电池电解液 (1.0 M LiPF₆ 1: 1 EC: DMC)、纽扣电池壳 (CR2016) 等。

仪器: 电子分析天平、管式炉、真空干燥箱、鼓风干燥箱、多通道电池测试系统、惰性气氛手套箱、裁片机、对辊机、扣式电池封口机等。

1.2 实验过程

材料制备:

首先将回收得到的废旧竹签清洗干净, 置于鼓风干燥箱中, 在 80 °C 下烘干 24 小时。然后, 将竹签剪成碎段放置于刚玉坩埚中, 在固定氮气氛围的管式炉中, 以 5 °C/min 的升温速率, 升至 900 °C, 并在此温度下煅烧 2 小时。冷却至室温后, 于玛瑙研钵中研磨均匀, 即得到竹签基碳材料粉体。

电极制备:

按照 8: 1: 1 质量比, 分别称取 80 mg 竹签基碳材料、10 mg 导电剂 SP 和 10 mg 粘结剂 PVDF 于玛瑙研钵中, 研磨均匀。加入适量 NMP 搅拌均匀, 得到粘稠状电极浆料。采用 100 μm 规格的湿膜刮涂器, 将电极浆料均匀的刮涂在洁净的铜箔集流体表面上, 于鼓风干燥箱内 80 °C 干燥后, 转移至真空干燥箱内, 于 60 °C 干燥 12 小时。将烘干好的极片用电

动对辊机压实, 裁剪直径为 12 mm 的圆形极片, 称量后待用。

锂离子电池组装:

在充满氩气氛围的手套箱内, 以金属锂作为对电极, 依次将电极片、隔膜、电解液、金属锂片放入 CR2016 电池壳内^[13], 使用电池封口机封口, 即制备得到锂离子电池。

1.3 表征技术

物理表征:

对制备得到的碳材料进行 X-射线衍射 (XRD, D8 Advance Cu K α) 测试, 采用 jade 软件进行成分、物相分析; 采用 SEM (FEI Nova NanoSEM 2300) 观察碳基材料的形貌; 采用 N₂ 吸附-脱附研究材料的比表面积和孔径; 采用拉曼光谱仪 (RAMAN) 对碳材料进行分析测试。

电化学性能表征:

将组装好的锂离子电池在室温下活化 5 h, 采用电化学工作站 (辰华 CHI660E) 进行循环伏安测试 (电压范围为 0.01~3.0 V, 扫速为 0.2 mV/s); 使用新威尔多通道电池测试系统 (CT-4800) 对电池进行恒电流充放电测试 (电压范围为 0.01-3.0V)、倍率性能测试和长循环充放电测试。

2 结果与讨论

将制备得到的竹签基碳材料进行 X-射线衍射测试, 结果如图 1 所示。在图谱中, 位于 23°、43° 处有两个明显包型峰, 与标准 PDF 卡片进行对比分析, 这归属于无定形碳的特征衍射峰。即说明由废旧竹签制备得到的材料为无定形碳材料, 且无杂质相。

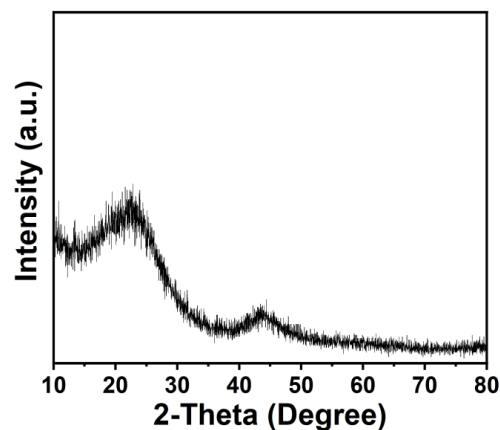


图 1 竹签基碳材料的 XRD 图谱

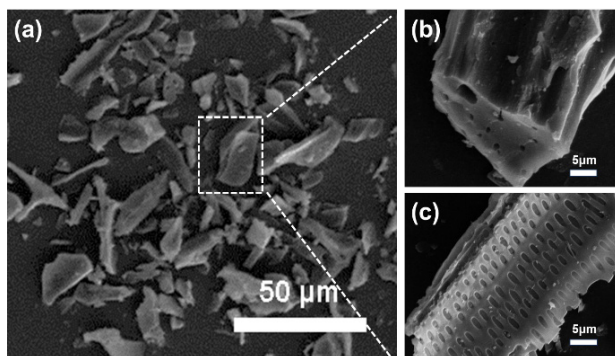


图2 竹签基碳材料的扫描电镜图

为了观察竹签基碳材料的表面结构, 采用电子扫描显微镜对其表面进行分析。由图 2 可见, 废旧竹签制成的碳材料为不规则状, 颗粒的粒径约为 10 μm 。将材料进一步放大观察, 竹签基碳材料的表面存在丰富孔隙, 且几乎覆盖了整个碳材料的表面。同时, 在颗粒的侧截面同样存在丰富孔洞。

表 1 竹签基碳材料比表面积和孔径参数

| | 比表面积 (m^2/g) | 平均孔径 (nm) | 孔容 (cm^3/g) |
|--------|--------------------------------|-----------|-------------------------------|
| 竹签基碳材料 | 140.98 | 3.59 | 0.00158 |

采用 N_2 吸附-脱附测试研究材料的比表面积和孔径。从表 1 中可知, 竹签基碳材料的比表面积为 $140.98 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 3.59 nm。这一测试结果表明竹签基碳材料具有丰富的孔隙。在电化学过程中, 这一结构有利于电解液在电极材料中储存, 为离子传导提供便利条件, 同时, 丰富的孔隙结构也可以额外储存离子, 提高锂离子电池的比容量, 实现良好的电化学性能。

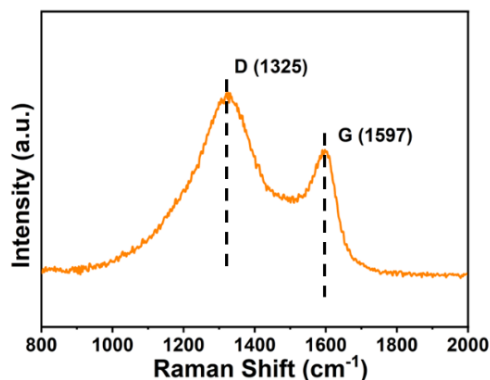


图3 竹签基碳材料的拉曼光谱图

采用拉曼光谱测试技术对竹签基碳材料的结构信息深入分析, 结果如图 3 所示。在 1325 cm^{-1} 和

1597 cm^{-1} 处有两个强峰。其中, 位于 1325 cm^{-1} 处的 D 峰归属于碳材料中的 C-C 基团; 位于 1597 cm^{-1} 处的 G 峰归属与 C=C 基团。G 峰峰型的强与窄表明碳材料中的 C=C 基团数量增多, 逐渐形成了更多的石墨结构^[14]。因此, 拉曼测试结果表明该材料具有一定的石墨结构和良好的导电性。

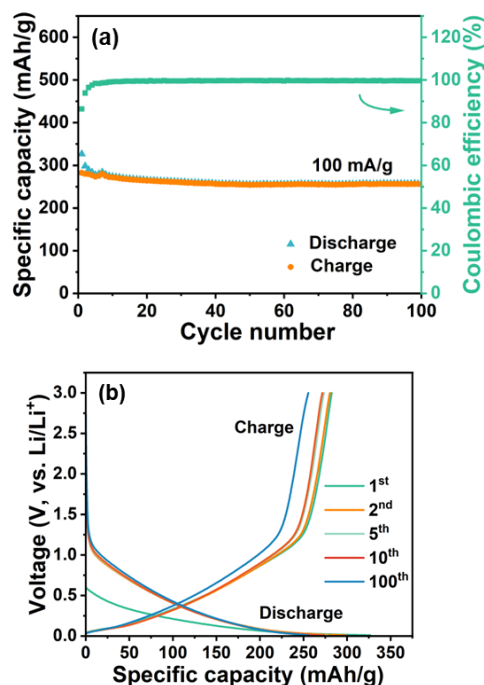


图4 (a) 充放电循环图和 (b) 充放电曲线图

将组装好的锂离子电池进行恒流充放电测试, 测试结果由图 4a 所示。在 100 mA/g 的电流密度下, 电池首次充电比容量为 282 mAh/g , 首次放电比容量为 327 mAh/g , 首次库伦效率为 86%, 经过 100 次充放电循环后, 放电比容量为 256 mAh/g , 容量保持率较首次相比为 78%。电池循环过程中的充放电效率接近百分之百, 全程的比容量没有出现大幅度的波动, 表现良好的充放电比容量和优异的循环稳定性。观察充放电曲线 (图 4b), 在小电流密度 100 mA/g 下充放电, 废旧竹签基碳负极材料的放电过程可分为两个阶段: 第一阶段, 电压快速由 3 V 下降至 1 V 并且放电较少; 第二阶段, 电压由 1 V 下降至 0.01 V, 此阶段电压缓慢下降并且放电平稳, 为此电池的主要放电平台阶段, 对应碳材料嵌入锂的反应^[15]。经过一次充放电活化后, 后续 2-100 圈的充放电曲线重合度较高, 表现出良好的充放电循环稳定性。证明了废旧竹签基碳材料在锂电池中良好的充放电性能。

为了进一步研究电极电化学反应过程, 对电池进行了循环伏安测试, 电压范围为 0.01 V 至 3 V, 扫速为 0.2 mV/s, 结果如图 5。从图中可以发现电池充放电过程中的还原峰 (1.1 V) 与氧化峰 (0.8 V), 分别对应其脱锂与嵌锂过程。经过第一圈的电化学活化后, 2-5 圈的曲线几乎重合, 说明废旧竹签基碳材料电极表现出良好的电化学可逆性和优秀的循环稳定性。这一结果与充放电循环结果相吻合。

为了验证碳材料的导电性对倍率性能的影响, 在不同的电流密度下进行测试 (图 6a)。当电流密度为 50 mA/g 时, 放电比容量为 376 mAh/g; 随着电流密度逐渐增大为 100、200、500、1000 和 2000 mA/g 时, 放电比容量分别为 302 mAh/g、250 mAh/g、204 mAh/g、173 mAh/g 和 137 mAh/g, 表现出较高的放电比容量。当电流密度恢复至 100 mA/g 时, 放电比容量又恢复至相当水平, 表现出了废旧竹签基

碳材料电极对变化电流的良好适应性, 说明该材料具有优异的倍率性能循环稳定性和稳定的可逆性。在不同电流密度测试条件下, 电极的充放电曲线如图 6b 所示, 不同电流密度下充放电曲线的电势差相差较小, 说明电池极化变化较小, 也充分说明了废旧竹签基碳材料电极的具有优异的倍率性能。

对废旧竹签基碳材料电极组装的电池进行长循环寿命测试 (图 7)。在 1000 mA/g 的大电流密度下, 电池首次充电比容量为 58 mAh/g, 首次放电比容量为 58 mAh/g, 首次库伦效率接近 100%, 经过 200 次长充放电循环后, 放电比容量为 126 mAh/g。该负极材料的电池比容量会逐渐增大, 归因于锂离子电池的活化过程, 随着不断充放电使其电池比容量趋于稳定, 最终接近于 126 mAh/g, 表明废旧竹签基碳材料在大电流密度下的具有优异的长循环寿命。因此, 以竹签制备的碳基负极材料有望成为锂离子电池负极材料的候选者之一。

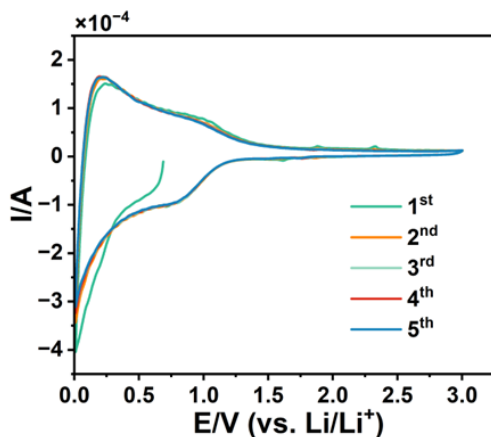


图 5 竹签基碳材料 5 圈的 CV 循环图, 扫速为 0.2mV/s, 电压范围为 0.01-3.0V

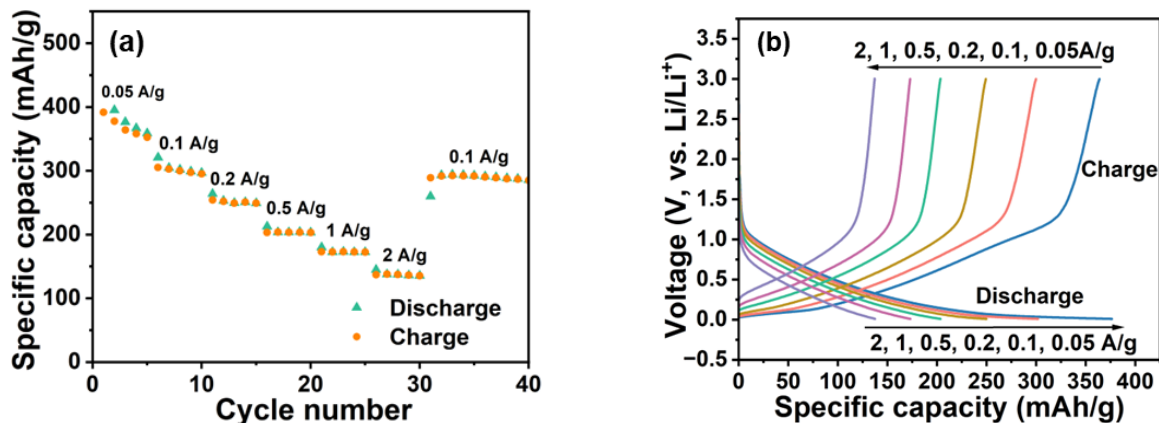


图 6 竹签基碳材料电极的 (a) 倍率性能测试图, (b) 倍率充放电曲线图

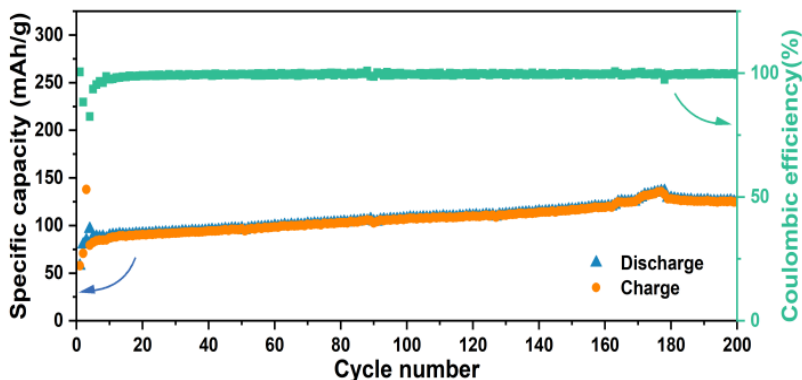


图7 长循环测试图

表2 不同材料电化学性能对比

| 编号 | 材料 | 电流密度 (mA/g) | 比容量 (mAh/g) | 参考文献 |
|----------|-----|-------------|-------------|------|
| 1 | 石墨 | 100 | 360 | [2] |
| 2 | 宣纸 | 500 | 565.4 | [4] |
| 3 | 废酒糟 | 100 | 1200 | [10] |
| 4 | 废烟头 | 100 | 240 | [12] |
| 5 | 茶叶渣 | 372 | 244 | [13] |
| 6 | 废轮胎 | 117.7 | 353 | [15] |
| Our work | | 100 | 260 | |

从表2可知,竹签基碳负极材料的比容量略逊于商业化石墨电极。与其它废旧物资制备的碳材料相比,在物理结构、制备成本、原料可持续性、产率等方面表现出一定的竞争力。

3 结论

为了解决废旧竹签给环境带来的危害,本文提出将废旧竹签回收,经过一系列处理和高温碳化过程,制备成锂离子电池负极用碳基材料。该材料在100 mA/g的电流密度下,电池首次放电比容量为326 mAh/g,首次库伦效率为86%,经过100次充放电循环后,放电比容量保持在260 mAh/g,容量保持率较首次相比为78%,表现出了良好的电池比容量保持能力。在大电流密度充放电下,电池的比容量未出现大幅度衰减,表现出有良好的倍率性能。实验结果表明废旧竹签经过煅烧处理后制成的碳负极材料具有潜在的商用价值。但其在大规模生产和实际应用中仍面临一系列挑战。尤其是原料供应的稳定性和质量控制方面。竹签作为生物质资源的一种,由于品类不同、来源地域不同,可能会影响制备得到碳材料的一致性。解决此问题的关键在于建立稳定的原材料供应链,以及标准化的质量控制措施。

针对材料性能的进一步优化,我们提出以下几点建议:一是通过表面改性,如引入氮、磷等原子掺杂提高材料的导电性,或者与其它高性能材料(如硅、锡基复合材料)复合,进一步提升竹签碳负极的比容量和循环稳定性。二是深入研究竹签碳材料的微观结构与电化学性能之间的关系,通过精准调控孔隙结构和石墨化程度,提升材料的储锂性能。

参考文献

- [1] PANWAR N L, KAUSHIK S C, KOTHARI S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review [J]. RENEWABLE & SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, 2011, 15(3): 1513-24.
- [2] 王迪,谢晓华,夏保佳,等. 一氧化硅/碳/膨胀石墨用作锂离子电池负极材料 [J]. 电池, 2016, 46 (03): 121-124.
- [3] HONG S, KU J, PARK S, et al. Recycling of polyethylene via hydrothermal carbonization for the Li-ion battery anode [J]. CARBON LETTERS, 2024, 34(5): 1529-36.
- [4] 胡思思, 孙丽芝, 张迪, et al. Fe 掺杂宣纸基碳纤维材料的储锂性能 [J]. 化工进展, 2021, 40(10): 5370-7.
- [5] 张盛斌. 氮掺杂多孔碳锂离子电池负极材料的制备及其

- 电化学性能 [D].天津理工大学,2024.
- [6] 张稚国, 李华清, 王莉, 等. 锂离子电池塑料-金属复合集流体的特性及制备研究进展 [J]. 储能科学与技术, 2024, 13(3): 749-758.
- [7] 马嘉玲, 宋焕巧, 何志宏, 等. 锂离子电容器负极材料的研究进展 [J]. 电池, 2024, 54(1): 107-110.
- [8] SHEN G Y, LI B C, XU Y Y, et al. Waste biomass garlic stem-derived porous carbon materials as high-capacity and long-cycling anode for lithium/sodium-ion batteries [J]. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 2024, 653: 1588-99.
- [9] 孟雅雯, 赵增华. 锂离子电池负极材料的回收与循环利用 [J]. 环境保护与循环经济, 2024, 44(08): 1-5.
- [10] 杨留超. 废弃酒糟衍生碳材料的制备及其作锂/钠/钾离子电池负极材料的性能研究 [D]. 成都大学, 2024.
- [11] 刘士静, 陈丰, 查文珂, et al. 废旧锂离子电池回收工艺研究进展 [J]. 电池, 2023, 53(05): 582-5.
- [12] 李尚远, 曹家军, 罗键, et al. 收集烟头制备锂离子电池负极材料 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2018, 43(05): 147-51.
- [13] CHOI C, SEO S-D, KIM B-K, et al. Enhanced Lithium Storage in Hierarchically Porous Carbon Derived from Waste Tea Leaves [J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 39099.
- [14] LIU X, ZHANG S, WEN X, et al. High yield conversion of biowaste coffee grounds into hierarchical porous carbon for superior capacitive energy storage [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 3518.
- [15] VELDEVI T, RAGHU S, KALAIVANI R A, et al. Waste tire derived carbon as potential anode for lithium-ion batteries [J]. Chemosphere, 2022, 288(1): 132438.

版权声明: ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS