

DOI:10.13718/j.cnki.xsxb.2018.05.024

收集烟头制备锂离子电池负极材料^①

李尚远¹, 曹家军¹, 罗 键¹, 柴雅琴²

1. 西南大学 附属中学, 重庆 400700; 2. 西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 研究了一种新型的垃圾箱来收集废旧烟头, 并将收集的烟头通过一步煅烧的方法制得多孔的无定形炭, 将其作锂离子电池负极材料. 对所得的材料进行 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、拉曼(Raman)和投射扫描电子显微镜(TEM)表征. 结果表明, 该材料在 0.5C 的电流密度下, 在循环 100 圈后其容量能够保持在 240 (mA·h)/g, 具有实际应用的潜质. 该研究有希望解决废弃烟头的回收利用问题.

关键词: 废旧烟头; 烟头收集; 孔状; 无定形; 碳材料; 锂离子电池

中图分类号: X799.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2018)05-0147-05

能源与人们的生活息息相关, 由于当今使用的化石能源储量日益减少, 以及化石能源开采和使用会产生地质坍塌, 酸雨和温室效应等环境问题, 因此, 寻找新型可再生的洁净能源显得日益重要^[1-4]. 锂离子电池因为其环境友好, 容量高, 无记忆效应等优点而受到研究者的广泛关注^[5-6]. 现今所使用的锂离子电池负极材料主要是碳材料石墨, 其理论比容量为 372 (mA·h)/g^[7]. 碳材料价格低廉, 安全系数高, 不会像锂片作为负极时那样产生晶枝, 而引发电池爆炸. 所以, 尽管科学研究者探索新的负极材料, 但碳材料仍然是当今主流的负极材料^[8].

废旧烟头是烟民在吸完烟后所剩下的废弃部分, 由于烟民数量众多, 产生的废旧烟头不计其数. 据统计, 每年所投掷到环境中的烟头数量达到 75 万 t 以上^[9]. 废旧烟头的存在不仅影响城市环境, 还可能带来火灾安全隐患. 若是能将废旧烟头加以收集和利用, 则是一件很有意义的事情. 龙秋萍等报道了香烟过滤嘴烧结碳材料对亚甲基蓝的吸附性能^[9]. 还有科学家用废弃香烟过滤嘴制备超级电容器^[10]. 但是目前还没有将其用作锂离子电池负极材料的报道.

本研究将设计一种新型的垃圾箱来收集废旧烟头, 并通过一步煅烧的方法将其制备成具有孔状的炭, 将之运用到锂离子电池中. 希冀能够为解决废旧烟头的回收利用问题提供一个方向.

1 实 验

实验所用化学试剂皆为分析纯.

1.1 材料制备

将收集的烟头置于管式炉中, 在氩气气氛下以 3 °C/min 的升温速率升温到 700 °C, 并保温 3 h, 之后

① 收稿日期: 2018-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51473136).

作者简介: 李尚远(2001-), 男, 西南大学附属中学校高中 2019 级学生, 主要从事锂离子电池负极材料研究.

通信作者: 柴雅琴, 教授, 博士研究生导师.

随炉冷却, 得到黑色物质. 将所得黑色物质用硝酸浸泡 2 h, 以去除部分杂质. 之后离心收集, 用超纯水和乙醇反复洗涤, 随后在真空干燥箱中保温在 70 °C 干燥一晚上即得到产物.

1.2 材料表征

主要用的表征仪器有: X 射线衍射仪(XRD, BRUCKER D8, Germany), 拉曼光谱仪((Renishaw Invia Raman spectrometer, Renishaw, UK), 扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi, Japan), 投射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20 S-TWIN, USA).

1.3 电化学测试

电池的性能将用锂离子电池半电池呈现. 电池的组装在充满高纯氩的手套箱中完成. 工作电极的制备是将所得碳材料与导电剂(super P), 粘结剂碳甲基纤维素钠按质量比为 7 : 2 : 1 的比例分散到超纯水中制备成浆料, 然后涂布在铜箔上, 置于真空干燥箱中烘干即可. 对电极选用锂片, 隔膜的型号是 Celgard 2300. 电解液是 1 mol/L 的 LiPF_6 溶液, 溶剂由碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)按体积比 1 : 1 兑制.

电池性能的测试在蓝电测试仪上进行, 条件为在 0.5C(1 C=372 mA/g)的电流密度和 0~3 V 的电压窗口下充放电循环 100 圈.

2 结果和讨论

设计的便于灭烟、收集烟头的新型垃圾箱, 其结构如下图, 其中包括: 1. 烟头收集盒, 2. 灭烟板和烟头投入口, 3. 烟头投放标识. 此垃圾箱设置了单独的烟头收集盒, 便于收集烟头加以利用; 重新设计了灭烟处的位置和结构, 方便灭烟和投入烟头, 能够有效防止未熄灭的烟头烧毁垃圾桶, 具有较好的使用前景.

经过煅烧处理所得的样品将用 X-射线衍射仪(XRD)进行表征, 其 2θ 扫描范围为 10° 到 80° , 扫描步长为 $4^\circ/\text{min}$. 其所得到的 XRD 谱图见图 2. 从图 2 中可以发现, 除了在 2θ 为 25° 时有一个较强且较宽的峰外, 其他的峰都比较微弱. 由此可以表明废旧烟头在 700°C 煅烧后所得到的材料为无定形结构的炭^[11].

为了进一步认证该材料, 对其进行拉曼表征. 测试所用的激光器为 532 nm , 扫描范围是 600 cm^{-1} 到 1800 cm^{-1} , 所得到的拉曼光谱图见图 3. 从图 3 中可得知该谱图上主要包含 2 个峰. 其中在 1360 cm^{-1} 附近出现的峰与碳的 D 峰所对应, 它主要是由于无序的 sp^2 碳所导致的. 此外在 1588 cm^{-1} 附近出现的峰则与碳的 G 峰对应, 是由石墨化的 sp^3 结构所引起的^[11]. 经计算, I_D/I_G 的比值为 0.86, 说明所得炭的结晶度很低^[12].

用扫描电子显微镜(SEM)观察材料的表现形貌. 不同放大倍数的 SEM 图片见图 4. 图 4(A)为 $4\text{ }\mu\text{m}$ 下的视野图, 可发现所得炭的形貌不规则, 大小尺寸不一. 经过放大观察, 可以看到所得炭似由层状堆积而成, 表面很粗糙, 凹凸不平, 似有孔状.

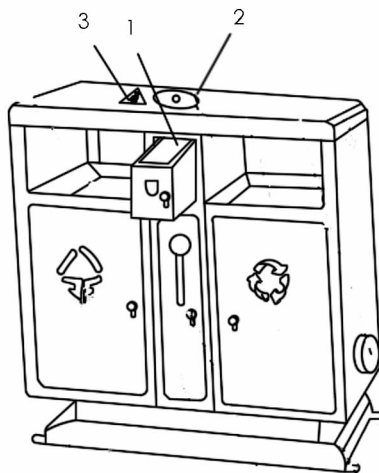


图 1 新型垃圾箱的设计示意图

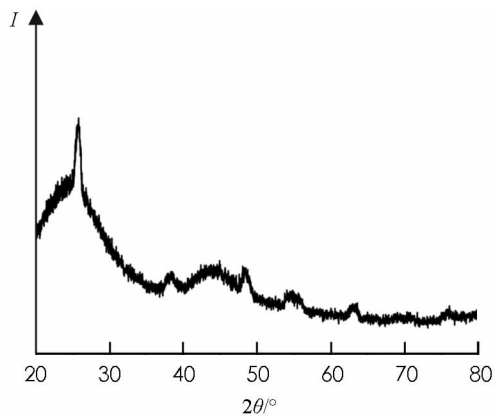


图 2 所得炭的 XRD 曲线

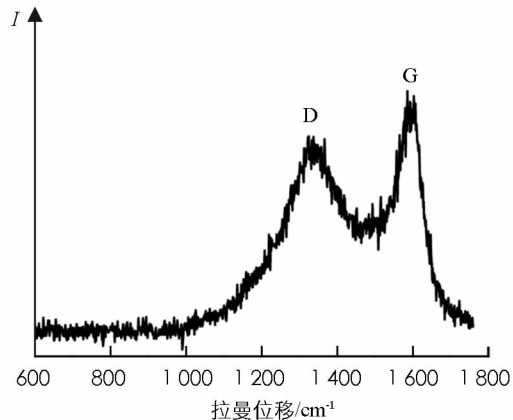


图 3 所得炭的拉曼光谱图

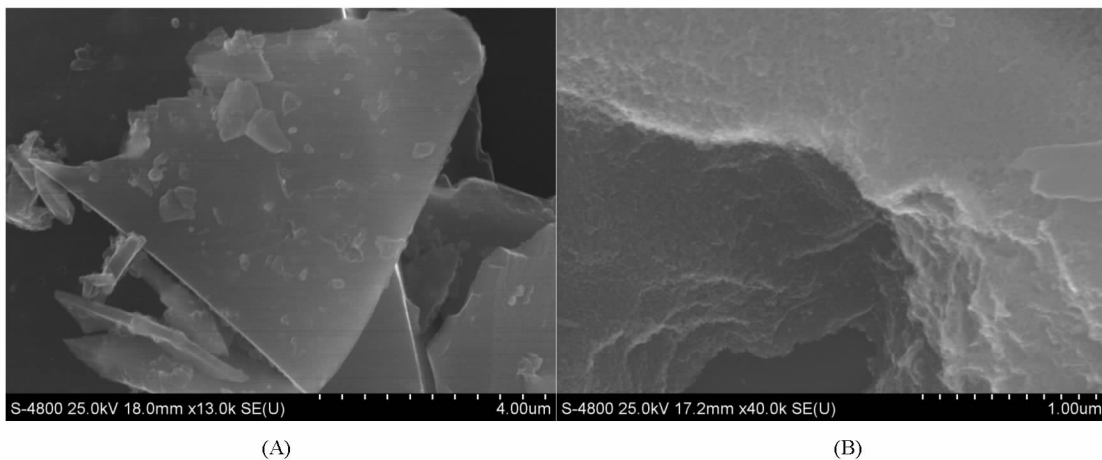


图 4 所得炭在不同倍率下的 SEM 图片

为了进一步观察所得炭的微观结构, 利用投射电子显微镜(TEM)再次进行表征. 所得 TEM 图片见图 5. 图 5(a)为所得炭在 200 nm 放大倍数下的图像, 可以进一步发现它的表面很粗糙, 且侧面呈现层状. 再次将它放大在 20 nm 的尺寸下, 图中并没有发现有晶格的出现, 再次表明所得到的是无定形的炭. 而图中的白色小点说明在煅烧后, 随着温度的上升和有机物的分解, 从而产生了一部分的孔状, 其孔径约为 2 nm. 以上结果表明, 通过煅烧得到了以一种孔状结构的无定形炭.

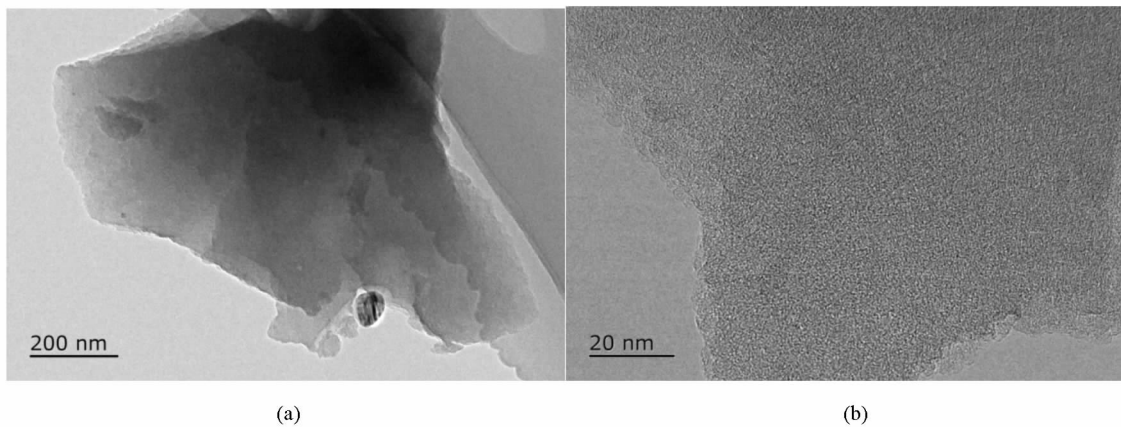


图 5 所得炭的 TEM 图

为了探索该孔状无定形炭在锂离子电池上的电化学性能, 将其在蓝电测试仪上进行测试. 测试的电流密度为 $0.5C$ ($1C=372 \text{ mA/g}$), 电压窗口为 $0\sim 3 \text{ V}$, 循环圈数设置 100 圈. 所测得的容量循环图如图 6 所示. 由图中可知, 材料第一圈所释放的比容量可以达到 $376 \text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$, 大于石墨的理论比容量 $372 \text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$, 这主要是因为材料表面形成了一层固体电解质膜, 从而能够接受更多的锂离子, 但这部分锂离子是不可逆的, 以至于在第二圈的时候有大量的容量衰减^[13]. 整体看来, 材料的性能维持在 $240 \text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$ 左右. 该材料炭之所以能表现出较高的比容量是因为其具有孔状和无定形结构.

孔状的结构不仅能够为锂离子的传递提供通道, 还能增加活性物质与电解液的接触^[14]. 而无定形的结构则能够更好地缓冲由嵌锂而导致的体积膨胀, 从而展现出更好的电化学性能^[15].

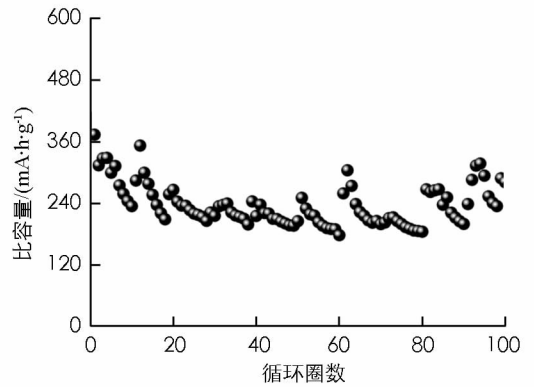


图 6 所得炭的比容量循环图

3 结 论

1) 设计了新型的垃圾箱, 能够有效地解决废弃烟头的收集问题以及产生的安全隐患.

2) 利用一步煅烧的方法制备了一种多孔的无定形炭, 并将其应用于锂离子电池负极材料研究, 结果表明在 $0.5C$ ($1C=372 \text{ mA/g}$) 的电流密度下循环 100 圈后, 性能还能保持在 $240 \text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$.

3) 该研究为废弃烟头的回收利用问题提供了新的思路, 具有环保的价值.

参考文献:

- [1] 田 磊, 苏 铭, 张有生. 生态环境保护要求下能源转型国际实践及对我国启示 [J]. 中国能源, 2017, 39: 25—28.
- [2] 周明灿. 煤制天然气产业发展及技术分析 [J]. 化工设计, 2017, 27: 7—10.
- [3] 张 勇. 重庆市“十五”期间酸雨污染特征及成因分析 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2007, 29(4): 164—168.
- [4] 范登龙, 黄毅祥, 蒲勇健, 等. 重庆市化石能源消耗的 CO_2 排放及其峰值测算研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2017, 39(6): 179—186.
- [5] ARMAND M, TARASCON J M. Building Better Batteries [J]. Nature, 2008, 451: 652—657.
- [6] SCROSATI B, HASSOUN J, SUN Y K. Lithium-ion Batteries [J]. A Look into the Future [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4: 3287—3295.
- [7] 张 斐, 李 涛, 周永涛, 等. 高容量锂离子电池 SiO/SnO_x 复合负极材料研究 [J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2018, 4: 100—103.
- [8] 吴宇平, 方世璧. 可逆高储锂的锂离子电池炭负极材料的研究进展 [J]. 化学通报, 1997(9): 15—18.
- [9] 龙秋萍, 杨 宁, 聂倩雯, 等. 香烟过滤嘴烧结碳材料对亚甲基蓝的吸附性能 [J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2017, 38: 70—74.
- [10] 刘兰兰. 韩国科学家用废弃香烟过滤嘴制备超级电容器 [J]. 电源技术, 2014, 38: 1783—1784.
- [11] WANG H, LU X, LI L, et al. Synthesis of SnO_2 Versus Sn Crystals Within N-doped Porous Carbon Nanofibers Via Electrospinning Towards High-Performance Lithium Ion Batteries [J]. Nanoscale, 2016, 8: 7595—7603.
- [12] LI G, LIU H. Improved Electrode Performance of Mesoporous $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ Microspheres for Lithium Ion Batteries Using Carbon Coated Microspheres [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 18398.
- [13] ARAVINDAN V, KUMAR P S, SUNDARAMURTHY J, et al. Electrospun NiO Nanofibers as High Performance Anode Material for Li-ion Batteries [J]. Journal Power Sources, 2013, 227: 284—290.

- [14] WANG Q, ZOU R, XIA W, et al. Facile Synthesis of Ultrasmall CoS_2 Nanoparticles within Thin N-Doped Porous Carbon Shell for High Performance Lithium-Ion Batteries [J]. *Small*, 2015, 11(21): 2511–2517.
- [15] HAN F, LI W C, LEI C, et al. Selective Formation of Carbon-Coated, Metastable Amorphous ZnSnO_3 Nanocubes Containing Mesopores for Use as High-Capacity Lithium-Ion Battery [J]. *Small*, 2014, 10(13): 2637–2644.

Collecting and Annealing Discarded Cigarette Filters to Prepare Carbon as Anode Materials for Lithium Ion Batteries

LI Shang-yuan¹, CAO Jia-jun¹, LUO Jian¹, CHAI Ya-qin²

1. High School Affiliated to Southwest University, Chongqing 400700;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715

Abstract: The number of smokers in the world is huge, resulting in a large number of discarded cigarette filters. The random discard of discarded cigarette filters maybe cause fire, affect the appearance of city, and waste the resources. To this end, this paper studies a new kind of dustbin to collect waste cigarette, and the collected cigarette were used to prepare porous and amorphous carbon materials by calcining with one-step method. The obtained material were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Raman (Raman) and transmission electron microscope (TEM) to investigate its structure. The when is then used as a lithium-ion battery cathode materials. The porous and amorphous carbon materials could exhibit a capacity of 240 mAh/g after 100 cycles with the current density of 0.5C (1C=372 mA/g) when it was used as anode materials for lithium ion battery. The research has the hope to solve the recycling problem of discarded cigarette ends.

Key words: Discarded cigarette filters; Collecting; porous; amorphous; carbon materials

责任编辑 潘春燕