

# 逐步炭化法制备锂-硫电池正极碳/硫复合材料的研 究

朱 甜 王 亮 周 佩 张汉平\*

(常州大学石油化工学院,常州 213164)

**摘 要** 提出一种逐步炭化法,以稀硫酸、蔗糖和单质硫为原料,制备碳/硫复合正极材料。扫描电镜、透射电镜结果显示:复合材料为粒度分布均匀的核壳结构球体,直径约为  $3\mu\text{m}$ ;单质硫均匀填充在球体内部。此种结构有利于提高其电化学性能。在  $0.1\text{C}$  倍率下碳/硫复合正极材料首次放电比容量为  $1065\text{mAh/g}$ ,60 次循环之后,放电比容量趋于稳定,150 次循环后的比容量仍可达到  $510\text{mAh/g}$ ,库仑效率始终保持在  $90\%$  以上。表明逐步炭化法可以制备适宜的锂硫电池正极材料。

**关键词** 锂硫电池,逐步炭化法,正极材料,电化学性能

## A gradual carbonization method to prepare carbon/sulfur anode for lithium-sulfur battery

Zhu Tian Wang Liang Zhou Pei Zhang Hanping

(School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164)

**Abstract** Carbon/sulfur composites were prepared by a gradual carbonization method using sulfur,sucrose and diluted sulfuric acid as the reagents.SEM and TEM results showed that the as-prepared samples were evenly scatted spheres with core-shell structure in a diameter of about  $3\mu\text{m}$  and the sulfur was loaded fully in these spheres.This kind of configuration offered an enhanced electrochemical performance with a discharge specific capacity of  $1065\text{mAh/g}$ . After 60 cycles,the discharge specific capacity faded slowly and tended to be stable with a discharge capacity of about  $510\text{mAh/g}$  and a fade rate of about  $0.066\%$  after 150 cycles.The coulombic efficiency remained at above  $90\%$  during long calendar cycles.These results indicated that the gradual carbonization method could be a suitable way to prepare the core-shell structured carbon/sulfur composite material for lithium-sulfur battery.

**Key words** lithium-sulfur battery,gradual carbonization,anode material,electrochemical performance

能源与环境问题相互纠缠制衡,成为目前提升社会生活品质的两大瓶颈<sup>[1]</sup>。包括太阳能、风能在内的新能源具有来源广泛、环境友好的特性,成为解决能源与环境问题的新希望之一。储能技术作为新能源技术的核心问题,逐渐成为研究的重要领域<sup>[2]</sup>。在储能技术领域,锂硫电池比能量高达  $2600\text{Wh/kg}$ ,因此成为最有前途的储能器件之一<sup>[3]</sup>。

硫作为锂硫电池的正极活性材料,理论比容量为  $1675\text{mAh/g}$ ,比常规锂电池正极材料如钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂以及三元材料等均高出 5—10 倍<sup>[4-6]</sup>,而且廉价易得,环境友好。但是硫导电性较

差,不利于电池的高倍率性能,且在充放电过程中易生成溶于电解液的多硫化物,造成活性物质利用率降低、循环性能变差等一系列问题<sup>[7]</sup>。

人们通常采用炭化材料包覆法对硫改性<sup>[8-10]</sup>。碳导电性好,不仅可以缓解硫在充放电过程中体积膨胀的问题,还可以解决导电性差的问题。但是炭化往往需要高温处理,而硫在高温下容易升华,使得硫负载量低,影响容量性能。浓硫酸炭化可以解决硫升华问题<sup>[11]</sup>,但对浓硫酸的操作过程复杂,且具有一定的危险性,炭化很难完全,且团聚严重,不宜直接用来制备碳/硫复合正极材料。

基金项目:国家自然科学基金(51273027)

作者简介:朱甜(1991-),女,硕士研究生,主要从事电化学储能器件及材料研究。

联系人:张汉平,副教授,从事电化学储能器件及材料研究。

本研究提出一种逐步炭化的方法,采用简单操作即可得到分散性好、形态完整的核壳结构。其特点是采用稀硫酸作为起始原料,直接与碳源和单质硫混合均匀。在加热蒸发过程中,随着水分流失,硫酸浓度增大,会逐渐达到脱水反应的临界点,由于总会存在与硫直接接触的碳源,此时碳源与单质硫之间没有水分阻隔,因此存在界面效应,这使得临界脱水反应优先在碳源-硫界面上发生,形成一层薄薄的壳层,随着脱水反应的逐步进行,最终得到一种典型的核壳结构;同时由于大量水的存在,起到阻隔分散作用。因此,这种方法得到的核壳结构复合材料分散性好,且碳包覆形态完整,对解决硫在充放电过程中的流失问题非常有效,可以极大提高循环性能。

## 1 实验方法

### 1.1 材料

升华硫、蔗糖、10%稀硫酸,均为分析纯试剂。

### 1.2 实验方法

**逐步炭化法:**称取 0.2g 升华硫加入到 12.5mL 去离子水中超声 10min,再加入 0.4g 蔗糖、12g 10% (wt, 质量分数,下同)稀硫酸均匀搅拌,加热使水分蒸发直至上述混合原料干燥,再置于管式炉中以 5℃/min 升温至 200℃煅烧 2h,去离子水洗涤后得到碳/硫复合正极材料,记作 C/S-1。

**直接炭化法:**称取 0.2g 单质硫、0.4g 蔗糖混合均匀,加入 1.2g 98.08%浓硫酸,充分脱水后置于管式炉中 200℃下加热 2h,洗涤干燥,去离子水洗涤后得到碳/硫复合正极材料,记作 C/S-2。

**锂硫电池组装:**将制得的碳/硫复合材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按 80:10:10 的质量比充分研磨混合,以 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂,研磨均匀涂在铝箔上,55℃真空干燥 12h,锂片作为负极,聚丙烯-聚乙烯(PP-PE)为隔膜,电解液为 1.0mol/L LiTFSI(双三氟甲基磺酸酰胺锂)/DOL(1,3-二氧环戊环):DME(乙二醇二甲醚)=1:1(体积比)。

### 1.3 表征与测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D/max 2500 PC 型)表征材料的晶体结构;采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6360LA 型)和高分辨透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 型)分析样品的形貌;采用同步热分析仪(TG,STA600 型)进行 TG 分析,在 N<sub>2</sub> 气氛下,以

10℃/min 的升温速率由室温升温至 600℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与结构分析

图 1(a)为 C/S-1 的 SEM 图。由图可知,材料形貌均为球型,颗粒大小相对均匀,约为 3μm 左右。其分散性较好、形貌较为完整。图 1(b)为 C/S-2 的 SEM 图。由图可知,材料团聚严重,形貌也不规则。由此表明在升温过程中逐步炭化,可以更加有效地控制材料颗粒的形貌、尺寸以及分散性,形成均匀分散的碳包覆硫结构。

图 1(c)为 C/S-1 的 TEM 图。由图可知,其为典型的核壳结构。众所周知,硫在充电过程中会形成多硫化物,而多硫化物易受电解液侵蚀,造成流失。因此获得结构完整的核壳结构,有利于防止硫在循环过程中的流失问题,提高循环性能。

图 1(d)为升华硫、碳以及 C/S-1 的 XRD 谱图。由图可知,升华硫的 XRD 衍射峰表明其为 S<sub>8</sub> 结构,碳在 2θ=25°处有 1 个强度较小且较宽的衍射带,证明碳为无定型结构。C/S-1 在 2θ=10~60°之间可以看到碳和硫的衍射峰,说明该材料由碳和升华硫组成,在经过逐步炭化过程后,硫的晶型结构并未遭到破坏。

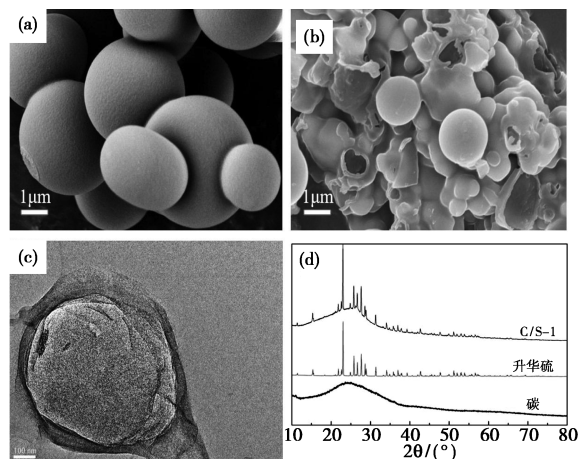


图 1 试样的 SEM、TEM 和 XRD 谱图

[(a)C/S-1 的 SEM 图;(b)C/S-2 的 SEM 图;

(c)C/S-1 的 TEM 图;(d)各样品的 XRD 谱图]

### 2.2 TG 分析

碳、C/S-1 在 N<sub>2</sub> 气氛中的 TG 曲线见图 2。由图可知,在高温下碳不会发生任何失重现象。而 C/S-1 在 200℃左右开始出现失重,硫的熔点约为 115℃,挥发温度的提高证明此种复合材料碳包覆硫结构有效抑制了硫的溶解流失。由此可以得到

C/S-1 中硫的质量分数为 62.7%, 表明所得样品具有较高的硫填充率。

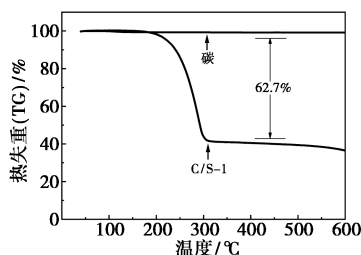


图2 碳和 C/S-1 的 TG 曲线图

### 2.3 电化学性能分析

C/S-1 电极在 1.0~3.0V 下的循环伏安曲线见图 3, 扫描速度为 0.002V/S。由图可知, 在 1.5V 和 2.0V 左右有两个明显的锂硫电池特征还原峰, 其中, 1.5V 处的还原峰对应着短链多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) 的形成, 而 2.0V 处的还原峰对应着长链多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ;  $4 < n \leq 8$ ) 的形成<sup>[12-14]</sup>; 2.5V 左右的氧化峰对应于电池的充电平台。此外, 图中循环伏安曲线的峰几乎重合, 说明电池性能较稳定、可逆性较强。

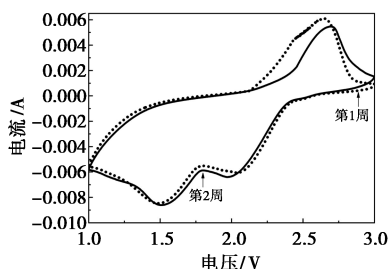


图3 C/S-1 的循环伏安曲线图

图 4 为 C/S-1 和 C/S-2 电极在开路电压下的交流阻抗谱图, 虚线部分为拟合的高频半圆区。从图中高频区可以看出, 逐步炭化法所得电极材料的半圆直径远远小于直接炭化法制备的电极材料, 表明前者的电荷传递电阻小于普通碳/硫复合正极材料的电荷传递电阻。可能的原因是逐步炭化法制备的材料所具有的独特核壳结构使得升华硫能够均匀分

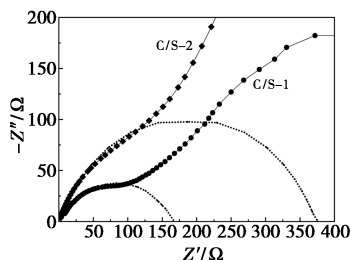


图4 C/S-1 和 C/S-2 的交流阻抗谱图

散在内部, 其球型结构增加了电化学反应面积, 从而降低了电荷传递电阻。而直接炭化法由于存在较强团聚, 所以电荷转移电阻增大。以上结果表明, 逐步炭化法制备的核壳结构的碳/硫复合正极材料能较大程度的改善硫的导电性能。

C/S-1 和 C/S-2 在 0.1C 倍率 ( $1\text{C}=1675\text{mA/g}$ ) 下的充放电曲线见图 5(a) 和图 5(b)。由图 5(a) 可知, 以稀硫酸为原料的碳/硫复合正极材料首次放电容量为  $1065\text{mAh/g}$ , 硫的利用率高达 63.6%, 而且图中有典型的硫放电曲线的两个平台, 一个是 2.3V 的平台, 此平台对应着长链多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ;  $4 < n \leq 8$ ) 的形成; 另一个为 2.1V 的平台, 此平台对应着短链多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) 的形成。与循环伏安曲线的两个还原峰相对应。由于循环伏安曲线峰电流密度与充放电曲线中放电电流密度不同, 因此两个放电平台电位与峰电位之间有所差异<sup>[15-16]</sup>。此外图中显示 30 次循环之后放电比容量衰退至  $803.5\text{mAh/g}$ , 容量衰退比较大主要发生在第二个

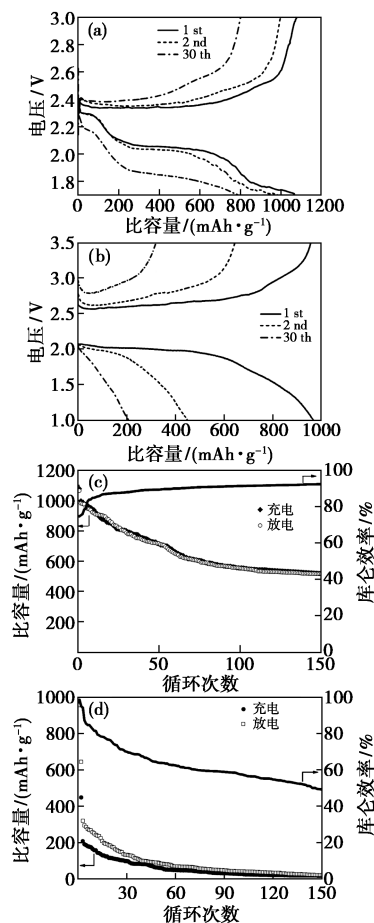


图5 C/S-1 和 C/S-2 的充放电性能变化趋势图

[ (a) C/S-1 的充放电曲线; (b) C/S-2 的充放电曲线;

(c) C/S-1 的循环性能曲线; (d) C/S-2 的循环性能曲线 ]

平台,就是  $\text{Li}_2\text{S}_n$  向  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$  转化的过程中。可能的原因是在刚开始充放电过程中部分体积发生变化导致正极材料结构发生变化以及活性物质溶解于电解液中。30 次循环之后平台只有 1.75V 左右,极化较大,可能的原因为失去活性的硫化锂沉积在导电层上,降低了正极材料整体的导电性。相同的条件下直接炭化法所得碳/硫复合正极材料首次放电容量为 965mAh/g,硫的利用率仅为 57.6%。但是图 5(b)中仅出现 2.1V 的平台,可能的原因是硫酸浓度过高,反应速度较快,硫没有被很好得包裹起来,导致硫过多的溶解于电解液。

C/S-1 的循环性能曲线见图 5(c)。由图可知,60 次循环之后充放电趋于稳定,150 次循环之后放电容量仍然可达 510mAh/g,比容量衰退率仅为 0.066%,库仑效率最终稳定在 90% 以上。

C/S-2 的循环性能曲线见图 5(b)。由图可知,60 次循环之后放电容量只有 49.32mAh/g,150 次循环之后放电容量仅有 16.86mAh/g,比容量衰退率高达 38.16%,库仑效率也呈明显下降趋势,150 次循环之后仅有 49.32%。因此,逐步炭化法制备的碳/硫复合正极材料具有优良的循环稳定性和库仑效率。

### 3 结论

采用逐步炭化法的方式制备了碳/硫复合正极材料,操作简单,所得核壳结构产物分散性好、形态完整。这种结构有利于提高其电化学性能。在 0.1C 倍率下碳/硫复合正极材料首次放电比容量为 1065mAh/g,60 次循环之后,放电比容量趋于稳定,150 次循环后的比容量仍可达 510mAh/g,库仑效率始终保持在 90% 以上。表明逐步炭化法可以制备适宜的锂硫电池正极材料。

### 参考文献

- [1] Cheng H, Xiao J, Shao Y Y, et al. Manipulating surface reactions in lithium-sulphur batteries using hybrid anode structures[J]. Nature Communication, 2014, 5: 4015-4021.
- [2] Zhang H P, Zhou Y S, Li C G, et al. Phase separation of the electron-ion conducting layer on the surface of a  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  anode material for aqueous lithium rechargeable batteries[J]. Journal of Material Chemistry A, 2016, 4: 13390-13394.
- [3] 张胜利, 陈功峰, 宋延华, 等. 锂硫二次电池硫/碳正极复合材料的研究进展[J]. 化学新型材料, 2014, 42(5): 18-19.
- [4] Gu Y X, Chen D R, Jiao X L, et al. Synthesis and electrochemical properties of nanostructured  $\text{LiCoO}_2$  fibers as cathode material for lithium-ion batteries[J]. Physical Chemistry, 2005, 109(38): 17901-17906.
- [5] Tang W, Hou Y Y, Wu Y P, et al.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanotube as cathode material of second-level charge capability for aqueous rechargeable batteries[J]. Nano Letter, 2013, 13(5): 2036-2040.
- [6] Zhao J W, Zhao S X, Wu X, et al. Double role of silicon in improving the rate performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 699(30): 849-855.
- [7] 闫慧敏, 李龙艳, 陈彦道, 等. 石墨烯在锂硫电池中的应用进展[J]. 化学新型材料, 2016, 44(8): 32-43.
- [8] 杨蓉, 邓坤发, 刘晓艳, 等. 锂硫电池正极复合材料研究现状[J]. 化工研究进展, 2015, 34(5): 1340-1344.
- [9] 徐晶晶, 李彬, 李松梅, 等. 锂硫电池正极用硫/介孔碳复合材料的制备及电化学性能[J]. 无机化学学报, 2015, 31(10): 2030-2036.
- [10] 吴锋, 吴生先, 陈人杰, 等. 锂硫电池正极用碳硫复合材料的制备和电化学研究[J]. 北京理工大学学报, 2009, 29(8): 737-742.
- [11] Zhen L, Yan J, Li X Y, et al. A highly ordered meso@microporous carbon-supported sulfur @ smaller sulfur core-shell structured cathode for Li-S battery[J]. American Chemical Society, 2014, 8(9): 9295-9303.
- [12] 李芳菲, 吕伟, 牛树章, 等. 石墨烯包覆炭硫复合物正极材料的制备及其电化学性能[J]. 新型炭材料, 2014, 29(4): 309-314.
- [13] 吴锋, 吴生先, 陈人杰, 等. 多壁碳纳米管对单质硫正极材料电化学性能的改性[J]. 新型炭材料, 2010, 25(6): 421-425.
- [14] 许寒雪, 张苏龙, 王卓, 等. 锂硫电池正极 S/C 复合材料的制备与性能[J]. 有色金属学报, 2014, 4(5): 15-19.
- [15] 杨蓉, 王黎晴, 吕梦妮, 等. 锂硫电池石墨烯/纳米硫复合正极材料的制备及电化学性能[J]. 化工学报, 2016, 67(10): 4363-4369.
- [16] 罗艳, 曹洁明, 李念武, 等. 微孔碳@硫复合材料的制备及其锂硫电池性能[J]. 化工研究进展, 2015, 26(2): 185-190.

收稿日期: 2017-01-14