

Supercritical Preparation and Electrochemical Study of Lithium-Sulfur Battery Cathode Materials Derived from Biomass

Yun Zhu, Weidong Zhao, Xiangrong Ye*

College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: 1273006964@qq.com, *yxr@zjnu.cn

Received: Jan. 5th, 2019; accepted: Jan. 27th, 2019; published: Feb. 3rd, 2019

Abstract

A nitrogen-doped nanosheet-like porous carbon (NNPC) was synthesized using orange peel. A method, supercritical CO₂ deposition, was used to synthesize carbon/sulfur (C-S-CO₂) composites for lithium-sulfur batteries cathode materials. The surface morphology and characteristics of the materials were characterized by XPS, SEM, TEM, and Raman. Electrochemical tests show that the initial specific capacity of C-S-CO₂ composite cathode material reaches 1065 mA h g⁻¹ at a current density of 0.2 C, which is significantly higher than carbon/sulfur composites (C-S-M) of 773 mA h g⁻¹ deposited by melting infiltration method. And after 200 cycles, the retention rate of C-S-CO₂ can reach about 70%. The improvement of the electrochemical performance of C-S-CO₂ is mainly attributed to the unique properties of supercritical CO₂ which have a better dispersion for sulfur.

Keywords

Orange Peel, Porous Carbon, Supercritical CO₂, Lithium-Sulfur Batteries

生物质基锂硫电池正极材料的超临界制备及其电化学性能研究

朱 允, 赵伟东, 叶向荣*

浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华
Email: 1273006964@qq.com, *yxr@zjnu.cn

*通讯作者。

收稿日期：2019年1月5日；录用日期：2019年1月27日；发布日期：2019年2月3日

摘要

为了缓解锂硫电池的穿梭效应，提高其电化学性能，本研究利用橘皮为碳源合成了一种氮掺杂的纳米片状多孔碳(NNPC)，并通过超临界二氧化碳沉积技术合成了硫碳复合材料(C-S-CO₂)作为电池的正极材料，其载硫量达到64%。通过XRD、XPS、SEM、TEM、以及拉曼等方法对材料的表面形貌和特性进行了表征。电化学测试表明，在0.2 C的电流密度下，C-S-CO₂复合正极材料的初始比容量达到1065 mAh g⁻¹，远高于熔融渗透法合成的硫碳材料(C-S-M)的初始比容量773 mAh g⁻¹；并且经过200次循环之后，C-S-CO₂的保持率能达到70%左右。

关键词

橘皮，多孔碳，超临界二氧化碳，锂硫电池

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

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



Open Access

1. 引言

随着化石燃料等一些不可再生能源的短缺，各种新型电子设备的快速发展，以及人们环保意识的不断提高，经济型储能装置的开发越来越受到人们的关注[1]。近年来，锂硫电池因其较高的理论容量密度(1675 mAh g⁻¹)、理论能量密度(2600 Wh kg⁻¹)、硫储量丰富以及环境友好而引起了研究者的极大的兴趣[2]。然而 Li-S 电池的商业应用受到一系列问题的限制：硫和硫化锂的高度绝缘性，中间产物多硫化物的易溶于有机电解液以及反应过程中较大的体积变化(~80%)等。这些问题将导致锂硫电池活性材料的利用率降低，容量衰减快以及穿梭效应等[3]。

为了解决上述问题，研究者们已经付出了许多努力，比如添加导电剂和极性粘结剂[4]，设计多孔结构的基体材料[5]。目前应用最广泛的方法是将硫限制在各种碳材料中，比如中孔/微孔碳，碳纳米管，石墨烯/氧化石墨烯，分层多孔碳等。而以生物质为碳源制备的多孔碳具有成本低廉、来源丰富、环境友好等众多优点[6]，比如果壳、树叶、骨头、毛发等已经被广泛应用于合成 Li-S 电池正极材料。

另外，除了选择合适的碳材料，找到合适的方法制备硫碳复合材料也是至关重要的。目前最常用的合成方法是熔融渗透法，但具有硫分散性差，操作过程复杂，能耗高等难以克服的缺点。近年来，利用超临界流体合成纳米材料的方法得到广泛的应用，由于超临界二氧化碳(scCO₂)具有相对容易达到的临界参数(T_c = 31.1°C, P_c = 7.38 MPa)，因此是纳米材料合成中最常用的超临界流体[7]。scCO₂具有低粘度，高扩散性，低表面张力以及较强的溶剂化能力等独特的性质[8]，因此利用 scCO₂作为溶剂可以使硫更易于进入到碳材料的孔道内并且分散的更加均匀，另外，由于相对温和的实验条件，利用 scCO₂合成复合材料对材料的结构基本不具有破坏性。

在这项研究工作中，我们以 KOH 为活化剂，橘皮为碳源，制备出一种新的氮掺杂纳米片状多孔碳(NNPC)作为锂硫电池正极导电基体材料。利用 scCO₂将硫与 NNPC 复合得到正极复合材料(C-S-CO₂)，

并与熔融渗透法合成的正极复合材料(C-S-M)进行对比。研究发现, 经过 scCO_2 处理之后, C-S- CO_2 的形貌结构与 NNPC 相比基本没有发生变化, 而常规方法合成的 C-S-M 结构明显坍塌。并且相比于 C-S-M, C-S- CO_2 的电化学性能明显改善。

2. 实验部分

2.1. NNPC 的制备

首先, 将新鲜的橘皮在 500°C 下预碳化 3 小时, 得到的产物与三聚氰胺、氢氧化钾以 2:1:6 的比例混合; 然后置于管式炉中氮气气氛下, 以 5°C min^{-1} 的速率升温至 800°C 保持 2 h, 得到的样品依次用稀盐酸溶液和蒸馏水洗涤, 直至 $\text{PH} = 7$; 最后置于真空烘箱 100°C 下保持 12 h 得到 NNPC 粉末。

2.2. C-S- CO_2 和 C-S-M 的制备

取 0.3 g 硫、0.15 g NNPC 和 1.5 ml CS_2 混合均匀后置于 50 ml 高压反应釜中, 将其密封后充入 60 atm 的 CO_2 , 快速升温至 100°C 反应 3 h, 反应结束后自然冷却至室温, 收集到产物 C-S- CO_2 。作为对比, 利用常规方法, 取 0.3 g 硫溶解在过量的 CS_2 溶液中, 常温下搅拌待 CS_2 全部挥发, 置于反应釜中 155°C 下保持 12 h 以获得 C-S-M。

2.3. 材料表征

样品的表面形态、微观结构和成分特征通过扫描电镜(SEM, Model S-4800), 透射电镜(TEM, JEM-2100F), X 射线衍射(XRD, Smart APex II), X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi)以及拉曼(Raman, Ranishaw RM1000, $\lambda = 514 \text{ nm}$)来进行表征。硫含量通过热分析(TGA, STA449C)测量, 以氮气为载气, 加热速率为 10K min^{-1} 。

2.4. 电化学测试

通过组装 CR2025 型纽扣电池来测试 C-S-M 和 C-S- CO_2 电化学性能。其中以锂片为负极, 聚丙烯/聚乙烯微孔膜(Celgard 2400)为隔膜。正极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以 7:2:1 的比例混合, N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂制备混合浆料, 涂覆到铝箔上, 80°C 下真空干燥得到电极片。电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)添加 1% LiNO_3 , 溶剂为乙二醇二甲醚(DME)和二氧戊烷(DOL) (体积比 1:1), 在 Ar 气氛保护下的手套箱中组装电池。利用新威电池性能测试系统对电池进行恒流充放电测试, 充放电区间为 1.7 V~2.8 V。使用 CHI660E 电化学工作站进行循环伏安(扫描速率: 0.1 mV s^{-1} , 电压扫描范围: 1.5 V~3.0 V)和交流阻抗测试。

3. 结果与讨论

3.1. 材料表征

3.1.1. 形貌表征

图 1(a)和图 1(b)为 NNPC 的 SEM 图, 可以看出 NNPC 呈现出无定形纳米片状结构, 有利于提高离子扩散和电子转移的速率。图 1(e)和图 1(f)对应于 NNPC 在不同放大率下的 TEM 图, 进一步说明 NNPC 纳米级的薄片状结构并且可以看到有大量微孔的存在。图 1(c)和图 1(d)分别为 C-S- CO_2 和 C-S-M 的 SEM 图, 从图 1(c)可以看出, 经过超临界二氧化碳负载硫之后, C-S- CO_2 材料的结构保持基本完整, 并且从内嵌图中可以看到材料表面是光滑的; 但是经过普通方法合成的 C-S-M 材料结构明显被破坏并且可以清楚地看到有部分硫嵌入在碳材料的表面; 这说明大部分硫在 CO_2 流体的作用下很容易进入到多孔碳的孔隙,

并且还可以维持碳材料的结构不被破坏。另外, 图 1(h)~(k)是 C-S-CO₂ 的 EDS 图, 可以看出 C, O, S 和 N 元素是均匀分布的。

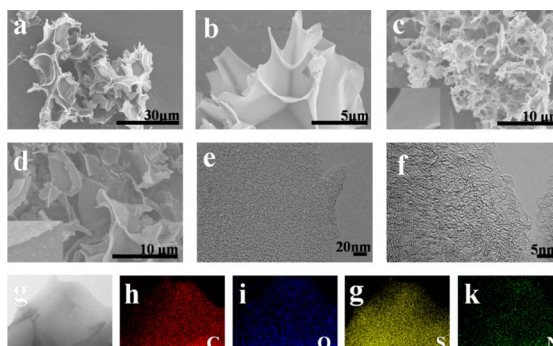


Figure 1. (a-b) SEM images of NNPC; (c) SEM image of C-S-CO₂; (d) SEM image of C-S-M; (e-f) TEM images of NNPC; (g-k) EDS mappings (C, O, S and N) of C-S-CO₂

图 1. (a-b) NNPC 的 SEM 图; (c) C-S-CO₂ 的 SEM 图; (d) C-S-M 的 SEM 图; (e-f) NNPC 的 TEM 图; (g-k) C-S-CO₂ 中 C, O, S 和 N 的元素扫描图

3.1.2. N₂ 吸 - 脱附、XRD 和 XPS 全谱分析

NNPC 的比表面积和孔特征通过氮吸附/脱附等温线(图 2(a))和孔径分布曲线(图 2(b))说明。根据 IUPAC, NNPC 呈现出 I 型和 IV 型的混合型等温线, 并在相对低的压力范围($P/P_0 < 0.1$)内出现了急剧快速的吸收, 说明有大量微孔的存在, 这有利于限制多硫化物的溶解和迁移。 P/P_0 在 0.5 和 0.9 (H4 型)之间出现了非常窄的滞后环, 说明存在少量的介孔, 有利于电解液的储存。从图 2(b)的孔径分布图也可以看出 NNPC 以微孔为主, 伴有少量介孔。另外 NNPC 的 BET 比表面积约为 $1740.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 较高的比表面积有利于提高载重量。

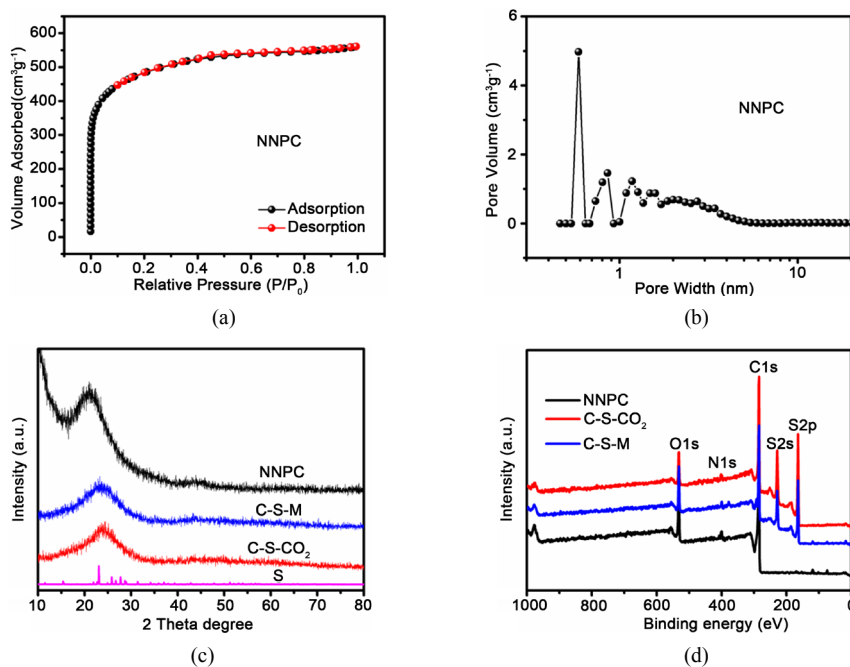


Figure 2. (a) N₂ adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distributions of NNPC; (c) XRD patterns of S, NNPC, C-S-CO₂ and C-S-M; (d) XPS spectra of NNPC, C-S-CO₂ and C-S-M

图 2. (a) NNPC 的氮气吸脱附曲线; (b) NNPC 的孔尺寸分布曲线; (c) S, NNPC, C-S-CO₂ 和 C-S-M 的 X 射线粉末衍射 (XRD); (d) NNPC, C-S-CO₂ 和 C-S-M 的 XPS 全谱分析

图 2(c)是 S, NNPC, C-S-M 和 C-S-CO₂ 的 XRD 图谱, NNPC 在 15°~30°处出现一个宽峰, 对应于石墨化的(002)晶面; 负载硫后, 在 C-S-M 和 C-S-CO₂ 中未出现单质硫的特征峰, 说明在复合材料中硫的存在形式是非晶态的。NNPC, C-S-M 和 C-S-CO₂ 的 XPS 全谱分析如图 2(d)所示, 531.7 eV, 400.2 eV, 284.6 eV, 165.1 eV 和 163.9 eV 处的 5 个峰, 可依次对应于 O_{1s} 和 N_{1s}, C_{1s}, S_{2s} 和 S_{2p}。

3.1.3 XPS 分峰拟合

图 3(a)是 NNPC 中 N_{1s} 的 XPS 分峰拟合图, 其中 398.6 eV, 400.2 eV, 402.0 eV 和 405.0 eV 的峰分别对应于吡啶氮, 吡咯氮, 石墨氮和氧化吡啶氮, 说明氮已经成功掺杂在复合材料上。图 3(b)是 C-S-CO₂ 中 C_{1s} 的 XPS 分峰拟合图, 出现的 4 个峰分别是 C-C/C=C (284.6 eV), C=O (285.4 eV), C-O/C-S/C-N (286 eV)和 O-C=O (287.3 eV)。此外, C-S-M 和 C-S-CO₂ 中 S_{2p} 的 XPS 分峰拟合可以分为五个峰(图 3(c)和图 3(d)), 分别为 S-S/S-C (163.9 eV, 165.1 eV), S-O (164.3 eV, 165.3 eV)和 C-SO_x (168.4 eV)。值得注意的是, C-S-M 中 C-SO_x 的峰强度明显高于 C-S-CO₂, 这说明 C-S-M 中的硫更容易被氧化[9]。

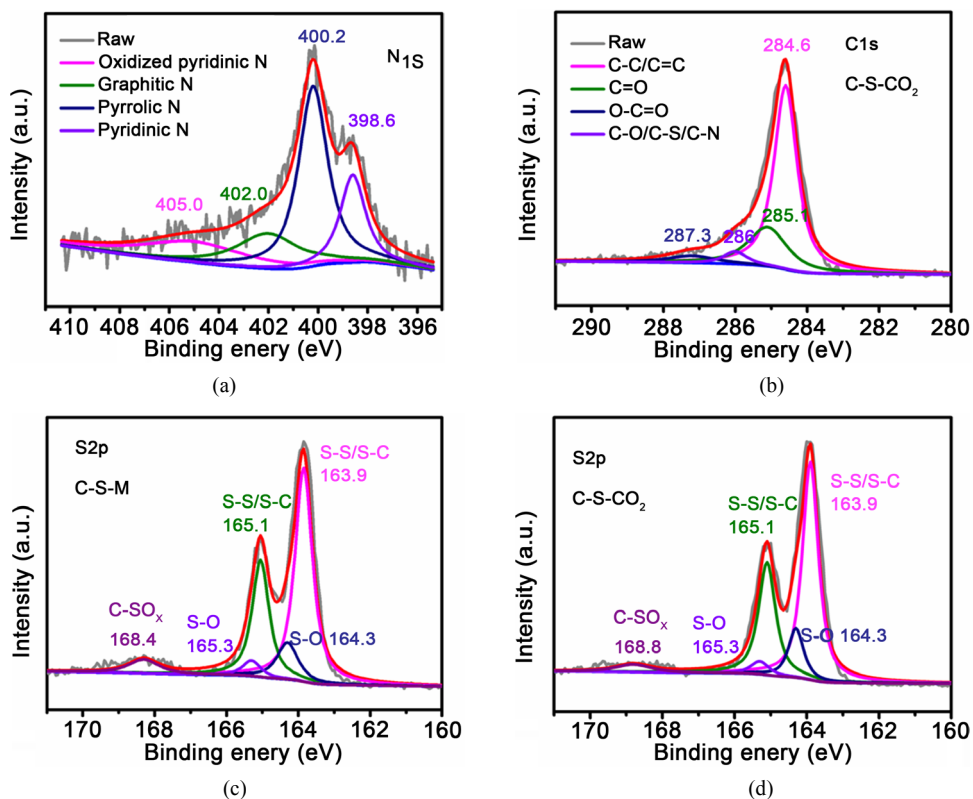


Figure 3. XPS binding energy spectra of (a) N, (b) C and (c-d) S

图 3. N, C 和 S 的 XPS 谱图分析

3.1.4 Raman 表征

图 4(a)是 NNPC, C-S-CO₂ 和 C-S-M 的拉曼光谱, 在 1332 cm⁻¹ (D 带)和 1576cm⁻¹ (G 带)附近出现两个宽峰, 分别对应于 sp³ 型无序碳和 sp² 型石墨碳。I_D/I_G 是反映碳材料无序结构特征的重要参数。在图 4(b), 图 4(c)和图 4(d)中, NNPC 的 I_D/I_G 是 2.2, 利用常规方法载硫之后 C-S-M 的 I_D/I_G 保持不变, 而经过 scCO₂ 负载硫之后 C-S-CO₂ 的 I_D/I_G 增加为 2.6, 说明经过 scCO₂ 处理后有利于增加 NNPC 的缺陷程度。

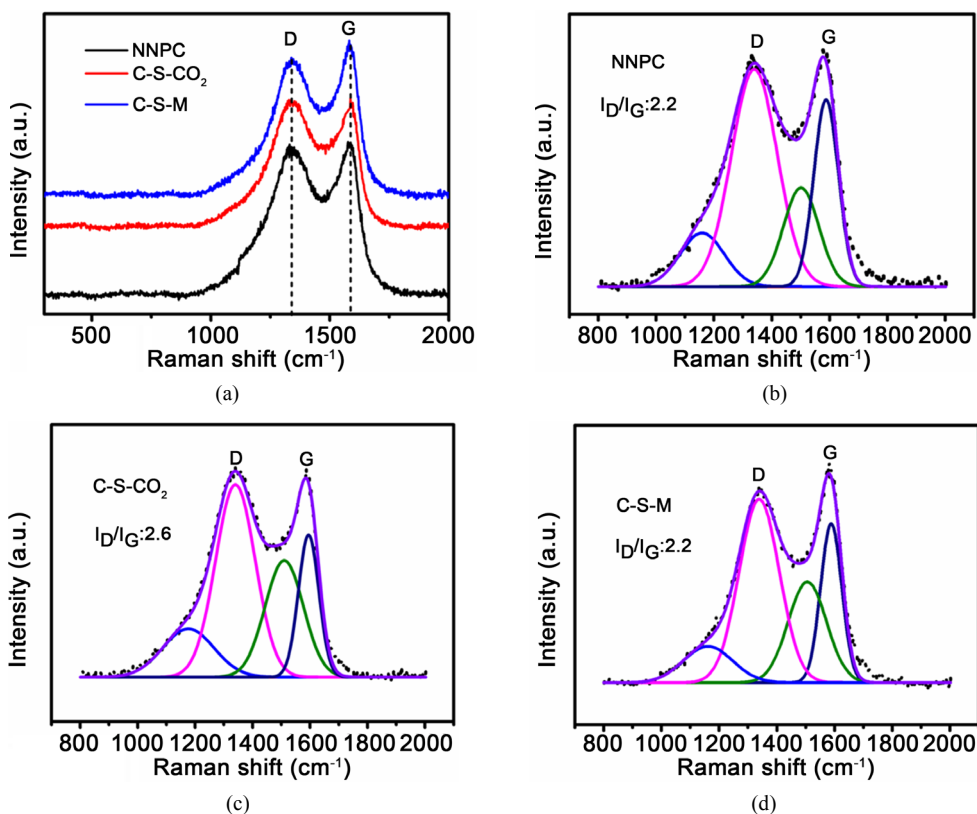


Figure 4. (a) Raman spectra of all the samples; (b-d) I_D/I_G ratio of NNPC, C-S-CO₂ and C-S-M
图 4. NNPC, C-S-CO₂ 和 C-S-M 的拉曼光谱分析

3.1.5. 热重分析

可以通过热重分析(TGA)研究样品中硫的含量。在图 5 中, C-S-CO₂ 和 C-S-M 中的硫含量分别为 64% 和 60%, 表明在 scCO₂ 的作用下硫进入 NNPC 材料中高纵横比的孔道更加容易。

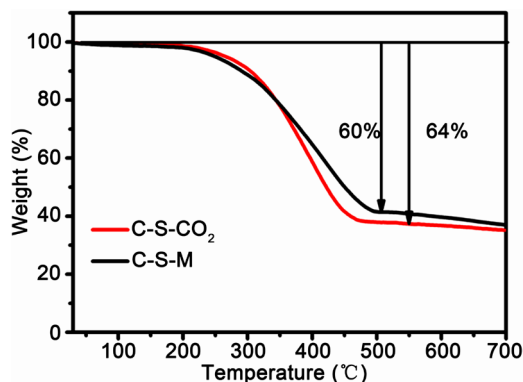


Figure 5. TGA curves C-S-CO₂ and C-S-M in N₂ with a heating rate of 10 K/min
图 5. C-S-CO₂ 和 C-S-M 的热重分析曲线 (TG, 在 N₂ 气氛下以 10 K/min 速率升温)

3.2. 电化学性能测试

图 6(a)是复合电极材料 C-S-CO₂ 在 1.7 V~2.8 V 之间的 CV 曲线(扫速为 0.1 mV s⁻¹)。第一圈扫描中, 在 2.30 V 处的还原峰对应于硫单质被还原成高聚态多硫化锂(Li₂S_n, 8 ≥ n ≥ 4)的过程, 2.03 V 处的还原峰

对应于高聚态的多硫化锂进一步还原成 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 的过程；2.50 V 处的氧化峰对应的是 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 氧化生成 Li_2S_8 的过程[10]。经过 3 次循环发现，随着扫描次数的增加 CV 曲线的峰位置几乎没有变化，表明复合材料 C-S-CO₂ 具有较好的循环稳定性。图 6(b) 是 C-S-scCO₂ 复合材料在 0.5 C 电流密度下循环 1、100、200、300、400 次后的充放电曲线。所有放电/充电曲线都显示出两个放电平台和一个充电平台，它们分别对应于 CV 曲线中的两个还原峰和一个氧化峰。在 400 次循环后，放电/充电平台依然明显，说明 C-S-CO₂ 具有较好的循环稳定性。

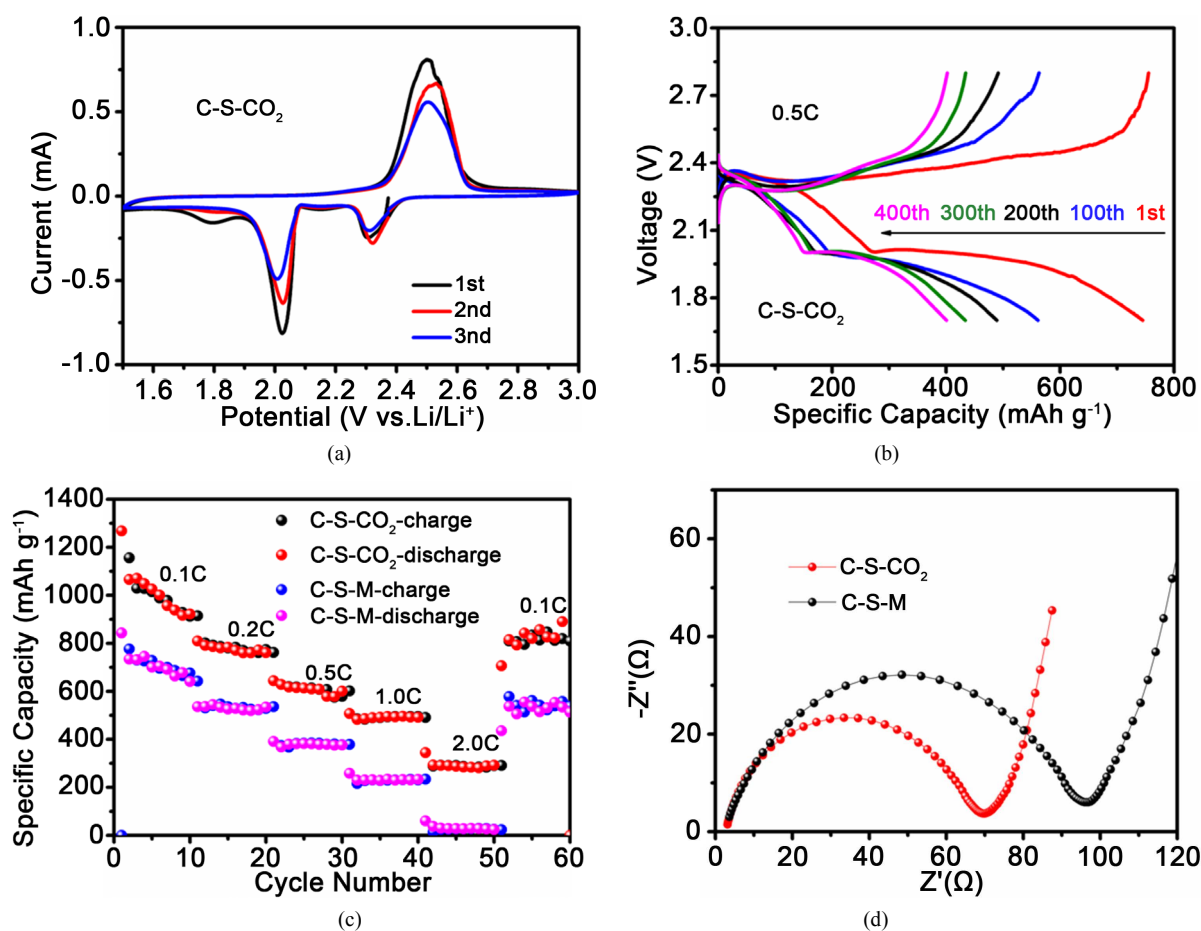


Figure 6. (a) The first three CV curves (scan rate 0.1mV/s) of the C-S-CO₂; (b) Galvanostatic charge-discharge profiles of C-S-CO₂ composite electrode at 0.5 C rate; (c) The rate performances of two electrodes at different current densities; (d) Nyquist plots of C-S-CO₂ and C-S-M cathodes before cycling

图 6. (a) C-S-CO₂ 前三圈的循环伏安曲线(扫速: 0.1 mV/s); (b) C-S-CO₂ 复合电极的充放电曲线(0.5 C); (c) C-S-CO₂ 和 C-S-M 复合电极的倍率性能测试; (d) 两电极的阻抗测试

C-S-CO₂ 和 C-S-M 在 0.2 C 下的循环性能如图 7(a)所示。C-S-CO₂ 和 C-S-M 的初始放电比容量分别为 1065 mAh g⁻¹ 和 773 mAh g⁻¹。经过 200 次循环后，容量分别衰减至 645 mAh g⁻¹ 和 342 mAh g⁻¹，说明经过 scCO₂ 合成的锂硫电池正极材料其比容量和稳定性可明显改善。为了进一步说明 C-S-CO₂ 的优点，在 0.5 C 的电流密度下进行了长周期的循环性能测试(图 7(b))。其初始放电容量为 783 mAh g⁻¹，400 次循环中，每一百次循环的容量保持率分别为 75.3%，86.9%，88.6%和 92%，保持率明显持续上升，表明具有较好的循环稳定性。值得注意的是，C-S-CO₂ 的库仑效率一直保持在 99%左右，说明 C-S-CO₂ 可以很好地缓解穿梭效应。

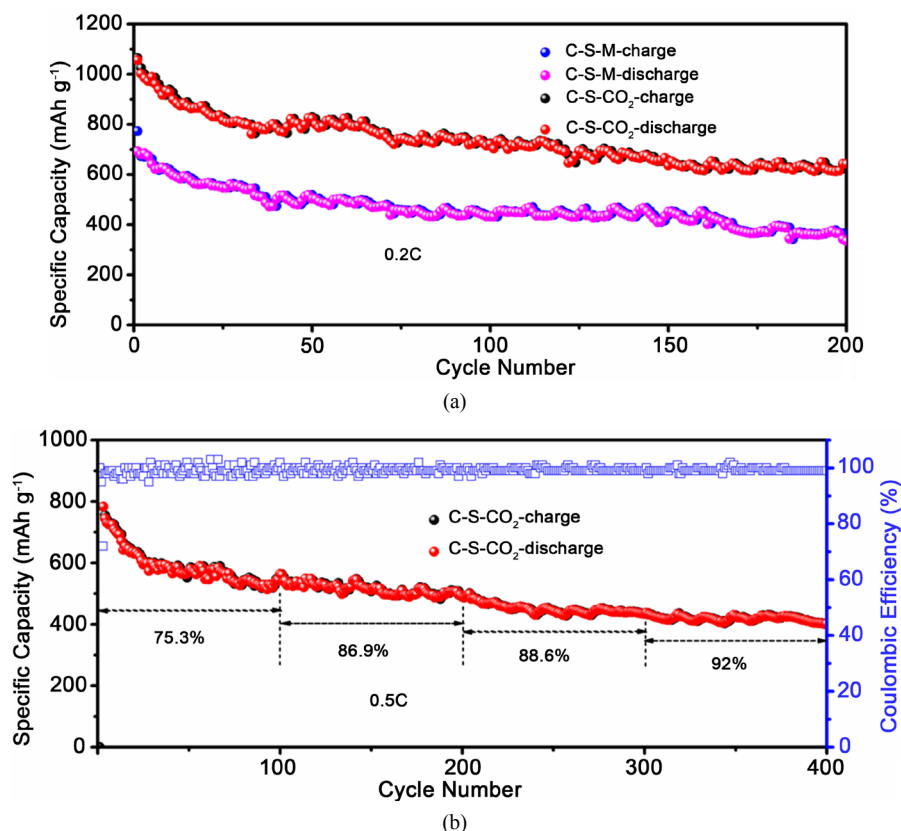


Figure 7. (a) The cycling performances of C-S-CO₂ and C-S-M at 0.2 C rate for 200 cycles; (b) The cycling performance of C-S-CO₂ at 0.5 C rate for 400 cycles

图 7. (a) C-S-CO₂ 和 C-S-M 的循环性能曲线(0.2 C); (b) C-S-CO₂ 在 0.5 C 下的循环性能曲线

C-S-CO₂ 和 C-S-M 的倍率性能如图 6(c)所示。C-S-CO₂ 复合材料在 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C 和 2 C 的电流密度下的放电比容量分别为 922 mAh g⁻¹、809 mAh g⁻¹、644 mAh g⁻¹、507 mAh g⁻¹、344 mAh g⁻¹，远高于 C-S-M 复合材料。当电流密度从 2 C 再回到 0.1 C，C-S-CO₂ 的放电比容量可以回到 847 mAh g⁻¹，表明 C-S-CO₂ 复合材料具有较好的倍率性能。C-S-CO₂ 和 C-S-M 循环前的交流阻抗谱如图 6(d)所示，曲线与实轴的截距为欧姆电阻(R_s)，高频区的半圆为电荷转移电阻(R_{ct})，低频区的直线部分为 Warburg 阻抗。C-S-CO₂ 和 C-S-M 的 R_{ct} 分别为 69.6 Ω 和 96.9 Ω ，说明 C-S-CO₂ 复合材料更有利于电子的快速传输，有利于提高活性物质的利用率。

4. 结论

利用生物质可再生、成本低以及环境友好等优点，选择了橘皮为碳源，三聚氰胺为氮源，KOH 为活化剂制备了一种新型的氮掺杂纳米片状多孔碳(NNPC)，将其作为锂硫电池正极导电基体材料，独特的微观结构有利于离子的快速传输。NNPC 的比表面积高达 1740.6 m² g⁻¹，既有利于实现较高的载硫量(>60%) 又有利于限制多硫化物的溶解。利用一种绿色的合成路线，scCO₂ 沉积，将硫均匀地分散到 NNPC 的孔道内，对得到 C-S-CO₂ 复合材料进行了一系列结构表征。对比常规方法制备的 C-S-M 复合材料，C-S-CO₂ 表现出更好的结构稳定性以及更优异的电化学性能。

参考文献

- [1] Xu, J., Zhang, W., Fan, H., Cheng, F., Su, D. and Wang, G. (2018) Promoting Lithium Polysulfide/Sulfide Redox Ki-

- netics by the Catalyzing of Zinc Sulfide for High Performance Lithium-Sulfur Battery. *Nano Energy*, **51**, 73-82. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.046>
- [2] Gómez-Urbano, J.L., Gómez-Cámer, J.L., Botas, C., Díez, N., López del Amo, J.M., Rodríguez-Martinez, L.M., Carriazo, D. and Rojo, T. (2018) Hydrothermally Reduced Graphene Oxide for the Effective Wrapping of Sulfur Particles Showing Long Term Stability as Electrodes for Li-S Batteries. *Carbon*, **139**, 226-233. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.053>
- [3] Xiao, Z., Kong, D., Song, Q., Zhou, S., Zhang, Y., Badshah, A., Liang, J. and Zhi, L. (2018) A Facile Schiff Base Chemical Approach: Towards Molecular-Scale Engineering of N-C Interface for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Nano Energy*, **46**, 365-371. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.016>
- [4] Xiao, Z., Yang, Z., Zhou, L., Zhang, L. and Wang, R. (2017) Highly Conductive Porous Transition Metal Dichalcogenides via Water Steam Etching for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 18845-18855. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04232>
- [5] Guo, D., Wei, H., Chen, X., Liu, M., Ding, F., Yang, Z., Yang, Y., Wang, S., Yang, K. and Huang, S. (2017) 3D Hierarchical Nitrogen-Doped Carbon Nanoflower Derived from Chitosan for Efficient Electrocatalytic Oxygen Reduction and High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 18193-18206. <https://doi.org/10.1039/C7TA04728B>
- [6] You, X.-L., Liu, L.-J., Zhang, M.-Y., Walle, M.D., Li, Y. and Liu, Y.-N. (2018) Novel Biomass Derived Hierarchical Porous Carbon for Lithium Sulfur Batteries. *Materials Letters*, **217**, 167-170. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.096>
- [7] Wang, L., Zhuo, L., Zhang, C. and Zhao, F. (2014) Supercritical Carbon Dioxide Assisted Deposition of Fe₃O₄ Nanoparticles on Hierarchical Porous Carbon and Their Lithium-Storage Performance. *Chemistry—A European Journal*, **20**, 4308-4315. <https://doi.org/10.1002/chem.201304700>
- [8] Bozbağ, S.E. and Erkey, C. (2015) Current Status and Perspectives for the Preparation of Supported Metal Nanostructures. *The Journal of Supercritical Fluids*, **96**, 298-312. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.036>
- [9] Wu, P., Chen, L.-H., Xiao, S.-S., Yu, S., Wang, Z., Li, Y. and Su, B.-L. (2018) Insight into the Positive Effect of Porous Hierarchy in S/C Cathodes on the Electrochemical Performance of Li-S Batteries. *Nanoscale*, **10**, 11861-11868. <https://doi.org/10.1039/C8NR03290D>
- [10] Bell, J., Ye, R., Patino, D., Ahmed, K., Scott, A., Peng, L., Mutlu, Z., Ozkan, M. and Ozkan, C.S. (2018) Plateau Targeted Conditioning: An Additive-Free Approach towards Robust SEI Formation in Li-S Batteries for Enhanced Capacity and Cycle Life. *Nano Energy*, **49**, 498-507. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.064>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org