

锂硫电池正极用氮掺杂的多孔碳纤维载体材料的研究

杨玉艳¹, 周丽丽¹, 陈兴华¹, 苏芸^{2*}, 王亚清², 王斌²

(1. 新乡职业技术学院汽车技术系, 河南 新乡 453000;

2. 新乡学院物理与电子工程学院, 河南 新乡 453000)

摘要:通过静电纺丝制备出碳纤维,然后高温退火处理获得氮掺杂多孔碳纤维,并将其作为硫的宿主材料,最终得到N-CNFs/S正极材料。利用XRD、TG、TEM等对N-CNFs/S复合电极材料的结构和形貌进行表征。N-CNFs/S作为正极材料组装的锂硫电池的电化学性能测试结果表明,在167 mA/g和836 mA/g的电流密度下,N-CNFs/S复合电极材料循环250圈和500圈后容量分别高达836 mA·h/g和631 mA·h/g;同时,N-CNFs/S复合电极材料还表现出良好的倍率性能。

关键词:静电纺丝;多孔碳纤维;氮掺杂;正极;锂硫电池

中图分类号:TQ15

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)06-0167-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.06.034

Nitrogen-doped porous carbon fiber support materials for cathode of lithium sulfur battery

YANG Yu-yan¹, ZHOU Li-li¹, CHEN Xing-hua¹, SU Yun^{2*}, WANG Ya-qing², WANG Bin²

(1. Department of Automotive Technology, Xinxiang Vocational and Technical College, Xinxiang 453000, China;

2. School of Physics and Electronic Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453000, China)

Abstract: Carbon fibers are prepared through electrospinning, and then treated by high-temperature annealing to obtain nitrogen-doped porous carbon fibers, which are used as sulfur host materials, and finally N-CNFs/S cathode materials are obtained. The target product is characterized, and the structure and morphology of N-CNFs/S composite electrode material are studied. Lithium sulfur battery assembled with N-CNFs/S as cathode material exhibits good electrochemical performance. At current densities of 167 mA·g⁻¹ and 836 mA·g⁻¹, the capacity of N-CNFs/S composite electrode material can be as high as 836 mAh·g⁻¹ and 631 mAh·g⁻¹ after 250 cycles and 500 cycles, respectively. Meanwhile, N-CNFs/S composite electrode material also shows good rate performance.

Key words: electrospinning; porous carbon fiber; nitrogen doping; cathode; lithium-sulfur battery

由于大型电动汽车市场对高功率密度和高能量密度的可充电电池的需求,传统的钴酸锂和磷酸铁锂正极材料远远无法满足要求。硫正极材料具有极高的理论容量(1 672 mA·h/g)和能量密度(2 567 Wh/kg),是最有前途的候选电极材料之一^[1-4]。尽管由硫正极构成的锂硫电池显示出高的比容量和能量密度,但仍有许多必须克服的问题,如硫的导电性差会导致硫的利用率低^[5];由于锂的沉积不均匀而形成锂金属树枝状晶体导致内部短路^[6];多硫化物的溶解和穿梭效应导致硫的连续损失最终失去能力^[7];硫正极在放电过程中存在的体积膨胀导致容

量快速衰减^[8]。

为了解决上述问题,大多数研究都致力于解决多硫化物的穿梭效应,因为其对锂硫电池的容量和寿命具有直接的负面影响。抑制穿梭效应的2种主要策略包括防止多硫化物扩散到电解质中以及阻止溶解的多硫化物向负极的路径^[9-10]。对于后一种策略,最常用的方法是修改隔板或在阴极和隔板之间插入中间层。对于前一种策略,已经有许多关于使用多孔或功能性材料并通过用各种捕获和吸附机制固定多硫化物的报道。锂硫电池除具有穿梭效应外,还具有导电性差、硫利用率低的缺点^[11]。也就

收稿日期:2020-07-21;修回日期:2021-04-10

基金项目:河南省教育厅科学基金(15A140032,19A610007);河南省科技攻关计划(192102310467);国家自然科学基金-河南联合基金(U1904198)

作者简介:杨玉艳(1983-),女,工程硕士,讲师,主要从事新能源及应用研究,thy2020@163.com;苏芸(1985-),女,博士,讲师,主要从事储能材料及应用研究,通讯联系人,369283379@qq.com。

是说只有与导电添加剂接触的硫的外表面才有机会参与电化学反应。通过减小粒径和增加硫的电导率有利于改善锂硫电池的电化学性能。为了提高硫的利用率,许多工作都集中于提高硫的负载或引入特殊的碳质材料如碳纤维、碳纳米管、石墨烯,他们可提供良好的导电性,同时又可作为硫和多硫化物的良好吸附剂^[12-13]。当前研究者们已经提出许多基于硫的复合材料,以使锂硫电池具有较好的电化学性能。但是,所需的特殊体系结构通常伴随着复杂的过程和昂贵的价格,阻碍其实际运用。

多孔碳作为一种硫正极的载体材料,具有成本低、环保等优点。笔者通过静电纺丝制备了聚丙烯腈纤维,通过高温退火处理得到氮掺杂的多孔碳纤维,作为硫单质的载体,其表现出较高的硫负载量。同时,对 N-CNFs/S 作为正极材料组装的锂硫电池的电化学性能进行了测试。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚丙烯腈(PAN,平均分子量约 150 000)、聚乙烯吡咯烷酮、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮和聚偏氟乙烯(PVDF),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;乙炔黑、锂片、铝箔、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、乙二醇二甲醚(DME)、1,3-二氧戊环(DOL),均为电池级,上海众维新型材料有限公司生产。

利用北京永康乐业科技发展有限公司生产的 SS-2533 型静电纺丝仪制备氮掺杂的多孔碳。利用日本日立公司生产的 Rigaku-D/MAX-2200VPC 型 X 射线粉末衍射仪、日本 JEOL 公司生产的 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-200CX 型透射电镜(TEM,加速电压 160 kV)对材料的结构和形貌进行表征。利用 ASAP 2020 (Micromeritics)进行比表面积和孔径分布测试。利用英国 Renishaw 公司生产的激光拉曼光谱仪和德国耐驰仪器公司的 STA 409 PG/P 型热重分析仪对样品进行表征。

1.2 氮掺杂多孔碳纤维的制备

将 0.32 g 的 PAN 加入到 2.5 mL 的 DMF 中搅拌 24 h,直至形成均匀的分散溶液。随后将其吸入 5 mL 的塑料注射器并装上 0.6 mm 针头,从针头到用于收集的旋转滚筒的距离设置为 16 cm,在 8.25 kV 的高压和 0.04 mm/min 的流速下进行纺丝。纺

丝得到的纤维膜在 60℃ 的真空烘箱中烘干 24 h,最终得到 PAN 纤维。

对 PAN 纤维进行两步退火碳化处理。首先将样品在空气气氛下加热至 260℃,升温速率控制为 2℃/min,并保温 1 h;然后在氮气气氛下将样品加热至 750℃,升温速率为 2℃/min,并保温 3 h,自然冷却至室温,获得氮掺杂多孔碳纤维(N-CNFs)。

1.3 氮掺杂多孔碳纤维负载硫的制备

采用典型的固体蒸硫法制备氮掺杂多孔碳纤维负载硫。称取氮掺杂多孔碳纤维(N-CNFs)和硫粉,以质量比 1:6 移入带盖子的坩埚后置于程控管式炉中,并在氮气氛围保护下以 1℃/min 的速率从室温升温至 155℃,保温 12 h。然后自然冷却至室温,得到最终产物,标记为 N-CNFs/S。

1.4 电化学性能测试

将 N-CNFs/S、导电剂乙炔黑、PVDF 按质量比为 7:2:1 的比例混合,采用 NMP 作为溶剂;用均浆机在一定转速下进行打浆,浆液均匀涂覆在已清洗干净的铝片上;在 60℃ 真空条件下干燥 24 h。以锂片为对电极、1 mol/L LiTFSI 的 DME 与 DOL(体积比为 1:1)溶液(含 1% LiNO₃)为电解液,在氩气气氛手套箱中组装扣式电池。采用电池性能测试系统对组装扣式电池进行测试,电压范围设定为 1.7~2.8 V。

2 结果与讨论

2.1 材料形貌和结构表征

利用静电纺丝合成聚丙烯腈纤维,然后通过高温退火处理得到氮掺杂多孔碳纤维材料(N-CNFs),最后,将 N-CNFs 和硫粉按一定比例混合,在氮气保护下采用典型的熔融扩散法获得 N-CNFs/S 复合电极材料。PAN、N-CNFs、N-CNFs/S 的 SEM 图及 N-CNFs/S 的 TEM 图如图 1 所示。由图 1(a)中可以清晰地看到为静电纺丝合成的聚丙烯腈纤维的纤维结构。由图 1(b)中可以看出,聚丙烯腈纤维退火处理后的氮掺杂的多孔碳纤维的表面明显比没有经过退火处理的粗糙,表明退火处理使其获得一定的孔结构。由图 1(c)中可以看出,N-CNFs/S 复合电极材料与 N-CNFs 的形貌基本一致,表明负载没有破坏其结构。同时,N-CNFs/S 表面明显更粗糙,表明硫已经负载在氮掺杂的多孔碳纤维中。另外,由图 1(d)中可以看出,N-CNFs/S 复合电极材料呈纤维状结构,而且可以看到一些没有

很好负载的硫,表明硫已经负载在氮掺杂的多孔碳纤维中。

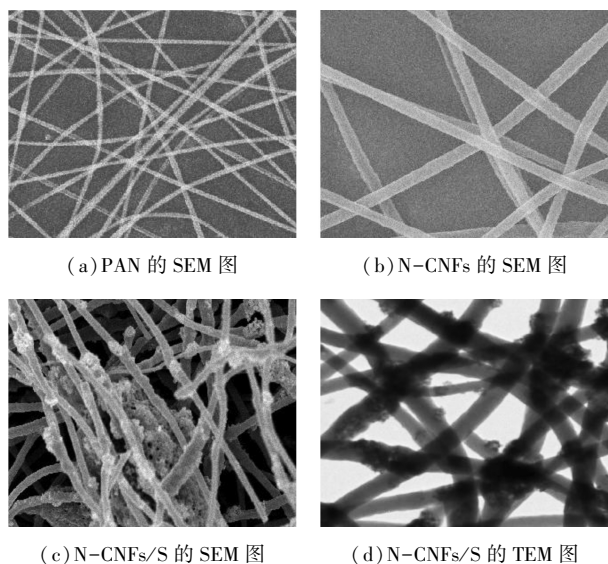
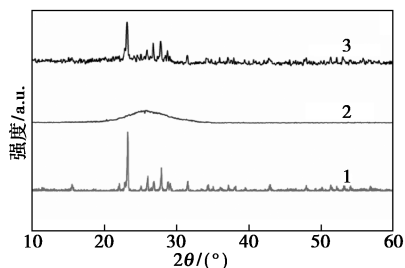


图1 PAN、N-CNFs、N-CNFs/S的SEM图以及N-CNFs/S的TEM图

对N-CNFs、S和N-CNFs/S材料进行了XRD表征,结果如图2所示。由图2中可以看出,通过静电纺丝制备得到的氮掺杂多孔碳纤维是一种无定形结构的碳材料。同时,相比N-CNFs,N-CNFs/S中S和N-CNFs已经很好地复合。



1—S;2—N-CNFs;3—N-CNFs/S

图2 N-CNFs、S和N-CNFs/S的XRD图

为了探究N-CNFs/S复合电极材料中S的含量,在氮气条件下对N-CNFs/S复合电极进行了热重测试,结果如图3所示。从图3中可以看到,

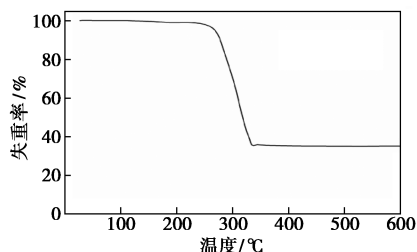
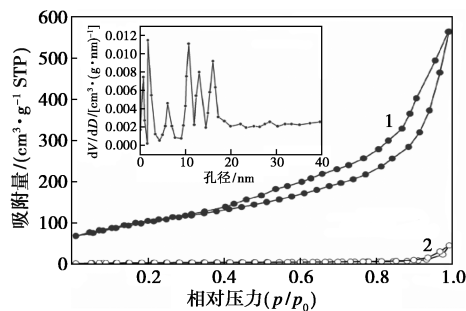


图3 C/S在氮气条件下的热重图

N-CNFs/S复合电极材料中硫的质量分数高达64.9%,表明静电纺丝制备得到的氮掺杂多孔碳纤维具有相对较高的硫负载能力。

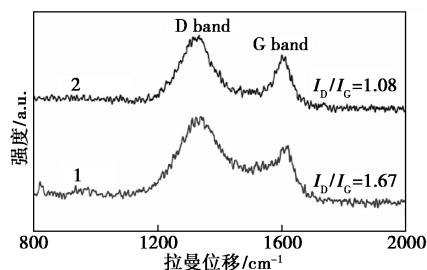
对N-CNFs和N-CNFs/S复合电极进行了表面积和孔径测试,结果如图4所示。由图4中可以看出,静电纺丝制备得到的氮掺杂多孔碳纤维是一种由微孔和介孔组成的多级孔结构的碳材料,其比表面积高达 $274 \text{ m}^2/\text{g}$ 。但是,N-CNFs/S复合电极比表面只有 $11 \text{ m}^2/\text{g}$,表明硫充满了N-CNFs材料的大多数孔中。



1—N-CNFs;2—N-CNFs/S

图4 N-CNFs和N-CNFs/S的氮气的等温吸附脱附曲线(内插图为N-CNFs的孔径分布图)

N-CNFs和N-CNFs/S的拉曼光谱如图5所示。由图5中可以明显看到2个峰。将 1332 cm^{-1} 和 1611 cm^{-1} 处的2个不同峰分配给D峰和G峰,分别代表了有缺陷的石墨和碳原子 sp^2 杂化面的内伸缩振动^[14]。对于N-CNFs和N-CNFs/S,这2个峰的强度比(I_D/I_G)分别计算为1.67和1.08,进一步的证明了硫很好地负载在氮掺杂多孔碳纤维上。



1—N-CNFs;2—N-CNFs/S

图5 N-CNFs和N-CNFs/S的拉曼图

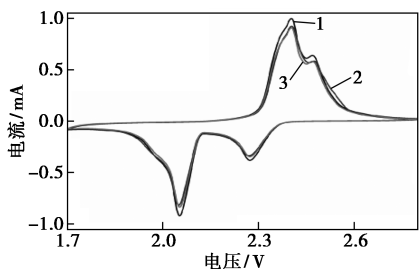
2.2 电化学性能分析

N-CNFs/S正极材料的电化学性能测试结果如图6所示。由图6(a)中可以看出,N-CNFs/S正极组装成的锂硫半电池后的循环伏安曲线中观察到几个特征峰,其主要是由于硫的电化学还原和氧化峰。N-CNFs/S复合电极在放电过程中,出现了2个明

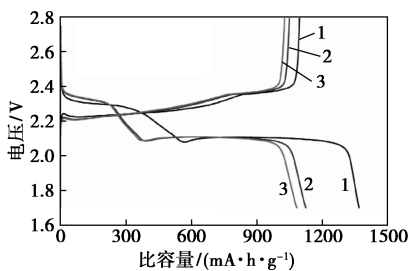
显的特征峰(2.26 V 和 2.08 V),主要是由于环状的 S_8 转化成长链的 Li_2S_{4-8} , 然后再转化至更短链 Li_2S_2/Li_2S 。相反,在充电过程中也出现 2 个特征峰(2.37 V 和 2.46 V),其分别归属于 Li_2S_2/Li_2S 氧化为 Li_2S_{4-8} ,最后氧化成 S_8 。 $N-CNFs/S$ 复合电极的第 2 圈和第 3 圈的循环伏安曲线具有较好的一致性,表明其具有良好的循环稳定性。 $N-CNFs/S$ 电极在 167 mA/g 电流密度下的充/放电曲线如图 3 (b)所示。由图 6(b)中可以看出, $N-CNFs/S$ 的电压窗口与图 6(a)中的 CV 曲线一致。同时,在首圈循环中, $N-CNFs/S$ 电极放电/充电容量达到 1 367/1 097 mA·h/g(库仑效率高达 80.1%)。在 167 mA/g 和 836 mA/g 的电流密度下进一步评估 $N-CNFs/S$ 复合电极材料的循环稳定性。由图 6(c)中可以看出, $N-CNFs/S$ 复合电极在 167 mA/g 电流密度下循环 250 圈后容量还能够达到 836 mA·h/g。另外,在

836 mA/g 电流密度下循环 500 圈后 $N-CNFs/S$ 复合电极的可逆容量还维持 631 mA·h/g。 $N-CNFs/S$ 复合电极在 836 mA/g 电流密度下的库仑效率从第 2 圈起达 98%以上。 $N-CNFs/S$ 复合电极展现出了优异的电化性能,这主要归因于静电纺丝制备得到的氮掺杂多孔碳纤维具有超强的固硫能力和能够很好抑制多硫化锂的“穿梭效应”。

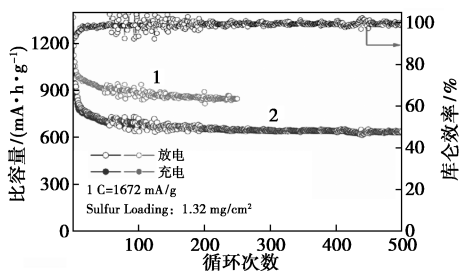
$N-CNFs/S$ 正极材料的倍率性能、恒电流充放电曲线及电化学阻抗图如图 7 所示。由图 7(a)中可以看出,0.1 C 到 5 C 电流密度下的放电容量分别为 959、842、741、642、491 mA·h/g 和 368 mA·h/g。当电流密度从 8 360 mA/g 恢复到 167 mA/g 时,容量仍然可以恢复到 706 mA·h/g,随后达到 908 mA·h/g,表明 $N-CNFs/S$ 复合电极材料具有较好的倍率性能。由图 7(b)中可以看出, $N-CNFs/S$ 电极



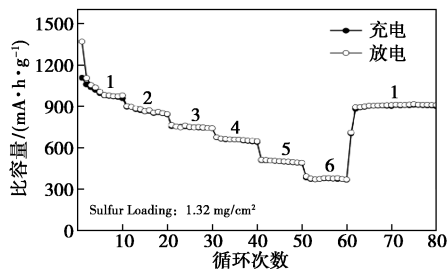
1—第 1 圈;2—第 2 圈;3—第 3 圈
(a) $N-CNFs/S$ 正极前三圈 CV 曲线



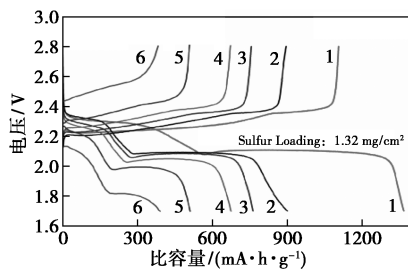
1—第 1 圈;2—第 2 圈;3—第 3 圈
(b) $N-CNFs/S$ 正极在 0.1 C 下的充/放电曲线



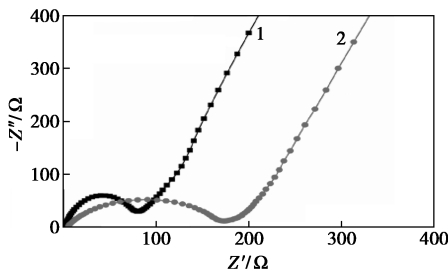
1—0.1 C;2—0.5 C
(c) $N-CNFs/S$ 正极在 0.1 C 和 0.5 C 下的循环性能



1—0.1 C;2—0.2 C;3—0.5 C;4—1 C;5—2 C;6—5 C
(a) $N-CNFs/S$ 正极的倍率性能



1—0.1 C;2—0.2 C;3—0.5 C;4—1 C;5—2 C;6—5 C
(b) $N-CNFs/S$ 正极在不同倍率下的恒电流充放电曲线



1—循环 1 圈后;2—循环 100 圈后
(c) 在 0.1 C 电流密度下,循环 1 和 100 圈之后 $N-CNFs/S$ 正极的电化学阻抗图

图 6 $N-CNFs/S$ 正极材料的电化学性能测试结果

图 7 $N-CNFs/S$ 正极的倍率性能、恒电流充放电曲线及电化学阻抗图

在大电流密度下还具有明显的氧化还原反应的电压平台,表明其结构稳定性较好。电化学阻抗可以很好地评价一个材料体系的离子和电子转移的难易。由图7(c)中可以看出,N-CNFs/S复合电极循环1圈和100圈后的电荷转移阻抗分别只有175 Ω 和84 Ω ,进一步表明其有优异的动力学性能。

3 结论

通过高温退火处理静电纺丝合成聚丙烯腈纤维(PAN),成功地制备了氮掺杂的多孔碳纤维材料(N-CNFs),并将其作为硫的宿主材料获得N-CNFs/S复合电极材料。氮掺杂的多孔碳纤维材料具有由微孔和介孔组成的多级孔结构,可以很好地固硫,同时为离子的传输提供通道,使N-CNFs/S有望成为锂硫电池的候选材料。氮掺杂的多孔碳纤维具有较高的硫负载量(64.9%),所获得的N-CNFs/S表现出良好的电化学性能。N-CNFs/S复合电极在167 mA/g电流密度下循环250圈后容量高达836 mA·h/g。另外,通过长循环测试,其在836 mA/g电流密度下循环500圈后容量还能保持631 mA·h/g。结果表明,静电纺丝制备的纤维衍生的氮掺杂多孔碳具有作为硫宿主材料的潜力,为开发高性能硫正极材料提供了一种途径。

参考文献

- [1] Cha E, Patel M D, Park J, *et al.* 2D MoS₂ as an efficient protective layer for lithium metal anodes in high-performance Li-S batteries [J]. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13: 337-344.
- [2] Wang Z, Wang B, Yang Y, *et al.* Mixed-metal-organic framework with effective lewis acidic sites for sulfur confinement in high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 20999-21004.
- [3] Seh Z W, Yu J H, Li W, *et al.* Two-dimensional layered transition

- metal disulphides for effective encapsulation of high-capacity lithium sulphide cathodes [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 5017-1-5017-8.
- [4] Tao T, Lu S, Fan Y, *et al.* Anode improvement in rechargeable lithium-sulfur batteries [J]. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700542-1-1700542-19.
- [5] Peng H J, Huang J Q, Cheng X B, *et al.* Review on high-loading and high energy lithium-sulfur batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700260-1-1700260-54.
- [6] Jayaprakash N, Shen J, Moganty S S, *et al.* Porous hollow carbon@ sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5904-5908.
- [7] Chen T, Zhang Z, Cheng B, *et al.* Self-templated formation of inter-laced carbon nanotubes threaded hollow Co₃S₄ nanoboxes for high-rate and heat-resistant lithium-sulfur batteries [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12710-12715.
- [8] Zheng J, Tian J, Wu D, *et al.* Lewis acid-base interactions between polysulfides and metal organic framework in lithium sulfur batteries [J]. *Nano Lett*, 2014, 14: 2345-2352.
- [9] Xiang M, Wang Y, Wu J, *et al.* Natural silk cocoon derived nitrogen-doped porous carbon nanosheets for high performance lithium sulfur batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2017, 227: 7-16.
- [10] Zhou J, Li R, Fan X, *et al.* Rational design of a metal-organic framework host for sulfur storage in fast, long-cycle Li-S batteries [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2715-2724.
- [11] Sun Z, Zhang J, Yin L, *et al.* Conductive porous vanadium nitride/graphene composite as chemical anchor of polysulfides for lithium-sulfur batteries [J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 14627-1-14627-8.
- [12] Liu D, Zhang C, Zhou G, *et al.* Catalytic effects in lithium sulfur batteries; Promoted sulfur transformation and reduced shuttle effect [J]. *Adv Sci*, 2017, 5: 1700270-1-1700270-12.
- [13] Rehman S, Gu X, Khan K, *et al.* 3D vertically aligned and interconnected porous carbon nanosheets as sulfur immobilizers for high performance lithium-sulfur batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502518-1-1502518-8.
- [14] Chen X D, Xu Y J, Du F H, *et al.* Covalent organic framework derived boron/oxygen codoped porous carbon on CNTs as an efficient sulfur host for lithium-sulfur batteries [J]. *Small Methods*, 2019, 9: 1900338-1-1900338-12. ■

浙江丰利获批设立博士后工作站

日前,浙江省博士后工作办公室同意批准浙江丰利粉碎设备有限公司设立浙江省博士后工作站,这是浙江省首个以“粉碎设备”为研究方向的省博士后工作站。

浙江丰利专业从事粉体工程方案设计、技术服务、技术咨询和超微粉碎设备研发、制造、销售及应用,拥有省高新技术研发中心,引进了德国 HOBBER 超微粉体先进技术;起草的国家标准、行业标准已有多项批准实施;与

内知名高等院校、科研院所紧密合作,组建了粉体工程行业的专家团队,形成了丰利粉体工程核心技术;联合开发超细粉体工程产业化技术和绿色环保高新技术装备,提供“微纳米粉体交钥匙工程”一揽子技术服务。

“超微粉碎设备”品牌于2002年首获“浙江名牌产品”称号,实现了我国粉体设备行业名牌零的突破。

(吴宏富)