

# 正极材料的优化及其改善锂硫电池 充放电性能的研究

刘秀兰<sup>1\*</sup>, 扈晨<sup>2</sup>, 冯义<sup>1</sup>, 蔡宏伟<sup>1</sup>, 张玉佳<sup>1</sup>

(1. 国网北京电力科学研究院, 北京 100075; 2. 国网北京市电力公司, 北京 100083)

**摘要:** 穿梭效应导致锂硫电池 (LSBs) 充放电性能衰减、寿命短, 阻碍其成功进入商业化。穿梭效应的抑制策略可阻止聚硫负离子移动和减少可溶性  $\text{Li}_2\text{S}_x$  浓度。前者对穿梭效应的抑制存在饱和现象, 因此在优化锂硫电池正极材料中, 引入过渡金属催化剂加速聚硫化锂的转化是进一步抑制穿梭效应、提高电池寿命的可行方案。通过优化碳复合材料设计制备了氧化亚锰 ( $\text{MnO}$ )@ 空心碳球复合材料, 两面三点 (物理: 多孔笼状结构的阻碍; 化学: 极性材料共价吸附和催化剂加速多硫化锂转化) 协同抑制穿梭效应。结果表明, 该优化材料能有效提升锂硫电池充放电性能, 改善循环寿命, 且倍率性能良好。在 0.5 C 倍率下, 其初始放电比容量达到  $1009 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 经过 200 次循环之后, 其比容量为  $853 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 容量保持率达到 84.5%。

**关键词:** 氧化亚锰; 空心碳球; 穿梭效应; 锂硫电池

**中图分类号:** TM911

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)10-0196-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.040

## Optimization of cathode material and its effect on improvement of charge/discharge performance of lithium-sulfur batteries

LIU Xiu-lan<sup>1\*</sup>, HU Chen<sup>2</sup>, FENG Yi<sup>1</sup>, CAI Hong-wei<sup>1</sup>, ZHANG Yu-jia<sup>1</sup>

(1. State Grid Beijing Electric Power Research Institute, Beijing 100075, China;

2. Beijing Electric Power Company, State Grid Corporation of China, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The shuttle effect of polysulfides cause lithium-sulfur batteries (LSBs) to have a degraded charge and discharge performance, a short service life and a poor cyclic stability, hindering LSBs to be commercialization. To suppress the shuttle effect, two strategies have been developed, including restraining the movement of  $\text{S}_x^{2-}$  and reducing the concentration of  $\text{Li}_2\text{S}_x$ . However, there exists saturation phenomenon in the suppression of shuttle effect by using the former strategy. Therefore, it is favorable for further suppressing the shuttle effect by adding transition metal catalysts for accelerating the conversion of polysulfides.  $\text{MnO}$  @ hollow carbon sphere ( $\text{MnO}$  @ C), an improved composite for suppressing the shuttle effect, is designed and prepared through optimizing carbon composites. It can suppress the shuttle effect through the synergy between physical and chemical effects. It is proved by the results that the optimized composite can effectively help LSBs to improve the charge/discharge performance, the cycle property and the rate capability. The initial discharge specific capacity of the LSBs reaches  $1,009 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  at 0.5 C. After 200 cycles, the specific capacity of the LSBs is  $853 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , indicating that the capacity retention ratio achieves 84.5%.

**Key words:** manganous oxide; hollow carbon spheres; shuttle effect; lithium-sulfur battery

随着经济社会的发展,人们对电池容量的要求越来越高。锂硫电池 (LSBs) 由于具有高比容量的突出优点而受到研究者的广泛关注。不同于锂离子电池中可嵌锂正极材料的金属离子与 1 个或更少电子的作用过程, 锂硫电池的硫正极可与 2 个电子相结合, 所以与锂离子二次电池 ( $460 \text{ Wh}/\text{kg}$ ) 相比, 锂硫电池具有高理论比能量密度 ( $2600 \text{ Wh}/\text{kg}$ ), 是前者的 5 倍以上。除此之外, 锂硫电池还具有成本低、环境友好等优点, 但其仍没有成功进入商业化阶段, 因为有三大问题仍有待解决: 硫及其放电产物导电性差、锂负极枝晶生长及聚硫负离子的穿梭效应。其中最大的障碍穿梭效应将导致锂硫电池充放

电性能衰减、寿命短、循环稳定性差等问题<sup>[1-3]</sup>。

为了抑制穿梭效应, 之前关于锂硫电池正极材料优化的研究主要分两类: 第 1 类是限制聚硫负离子 ( $\text{S}_x^{2-}$ ) 的移动, 如石墨烯<sup>[4]</sup>、碳纤维<sup>[5]</sup>、碳纳米管<sup>[6]</sup>、多孔碳材料<sup>[7]</sup> 等网状材料能物理阻碍  $\text{S}_x^{2-}$  的移动; 过渡金属化合物<sup>[8]</sup>、N 改性的碳材料<sup>[9]</sup> 等极性材料能化学吸附  $\text{S}_x^{2-}$ , 或负电荷有机高分子排斥  $\text{S}_x^{2-}$ <sup>[10]</sup>, 从而阻碍  $\text{S}_x^{2-}$  移动。随着研究的不断进行, 研究者们发现无论是物理阻碍、化学吸附还是负电排斥, 对穿梭效应的抑制均存在饱和现象, 这是因为材料表面的饱和效应, 即当  $\text{S}_x^{2-}$  浓度逐渐增大时, 由

收稿日期: 2020-10-31; 修回日期: 2021-08-16

作者简介: 刘秀兰 (1983-), 女, 硕士, 高工, 主要从事电动汽车充电技术研究, 通讯联系人, 763668662@qq.com。

于材料表面有限,则会造成多余的  $S_x^{2-}$  游离在电解液中,而没有被束缚<sup>[11-13]</sup>。因此,逐渐形成了第2种策略,即减少可溶性  $Li_2S_x$  的浓度:利用催化剂(如过渡金属氧化物<sup>[14]</sup>、氮化物<sup>[15]</sup>、单原子<sup>[16]</sup>等)加速  $Li_2S_x$  转化成不溶性  $Li_2S_2$  和  $Li_2S$  的过程,减小锂硫电池正负极之间  $S_x^{2-}$  的浓度差,从而减弱穿梭效应<sup>[17]</sup>。将导电性好的催化剂应用于锂硫电池能从化学吸附  $S_x^{2-}$  和加速  $Li_2S_x$  转化两点抑制穿梭效应,能有效突破材料表面效应,加强对穿梭效应的抑制,是进一步提高锂硫电池循环寿命的可行方向。锰氧化物不仅在能量存储方面具有良好的电化学性能,而且其对多硫化锂具有良好的化学吸附作用<sup>[18]</sup>。同时锰元素具有+2、+4、+5等多种价态,因此其氧化物具有良好的催化作用,能够促进多硫化物的转化。如Nazar等<sup>[19]</sup>利用  $MnO_2$  纳米片使锂硫电池的循环性能得到改善,在1 C倍率下循环200圈之后电池的比容量仍然有  $800 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ;麦立强等<sup>[20]</sup>利用多孔N掺杂纳米碳管负载  $MnO$ ,用于锂硫电池正极,使锂硫电池展现良好的电化学性能,在5 C倍率下具有  $802 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  的比容量,而且1 C倍率下循环520圈之后其容量保持率有82%。

笔者通过优化锂硫电池正极材料,利用简单的三步法反应设计制备  $MnO@$  纳米空心碳球( $MnO@$ HCs),并对其成分、结构、比表面积进行测试分析。

## 1 实验

### 1.1 正极材料的优化

#### 1.1.1 碳球前驱体的制备

称取0.44 g 间苯二酚(4 mmol, AR,阿拉丁公司生产),溶解于40 mL 二次水中,置于圆底烧瓶中。将圆底烧瓶置于80℃水浴,在不断搅拌的同时,缓慢加入0.8 mL 甲醛(8 mmol, AR,阿拉丁公司生产)。之后,将70  $\mu\text{L}$  乙二胺(1 mmol, AR,阿拉丁公司生产)逐滴加入其中。待水浴4 h之后,通过离心去除上清液,反复用二次水、乙醇清洗,获得碳球前驱体。

#### 1.1.2 $MnO@$ HCs 的制备

称取0.2 g 碳球前驱体,分散于50 mL 二次水中。加入100 mL 高锰酸钾(AR,国药集团生产)溶液(0.1 g/L)后,室温条件下磁力搅拌2 h。通过离心去除上清液,反复用二次水清洗,获得  $MnO@$ C 纳米空心球前驱体。在氮气保护下,750℃煅烧2 h,升温速度为5℃/min。

#### 1.1.3 $MnO@$ HCs 负载硫

采用熔融法,按照质量比1:4称取一定量的  $MnO@$ HCs 和升华硫(AR,阿拉丁公司生产),简单混合均匀之后,装入不锈钢反应釜中,在鼓风干燥箱中155℃加热5 h。待充分冷却后,用研钵充分研磨,得到  $S@MnO@$ HCs 样品。

### 1.2 材料的表征

利用场发射电子显微镜(FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan, 加速电压为100 kV)和透射电子显微镜(TEM, TecnaiG2 F20 U-TWIN, FEI, USA, 加速电压200 kV)对材料的尺寸和形貌进行测试。

利用X射线能量散射分析仪(EDS, HORIBA EMAX-250, Japan)对材料进行元素分析。

利用X射线粉末衍射(XRD)仪(Rigaku D/max-2500, Japan)对材料的晶体结构进行分析, Cu 靶  $K\alpha$  辐射源( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ),扫描速度为4°/min。

利用比表面积测试仪(Micromeritics ASAP2020, Micromeritics, USA)进行氮气等温吸附/脱附曲线测试,温度为108 K,  $p/p_0$  为0.01~1.00,比表面积计算方法为BET多层吸附公式(Brunauer-Emmett-Teller)。

### 1.3 电极制作及电池组装

电极制备:按照质量比8:1:1比例称取适量的  $S@MnO@$ HCs、科琴碳和粘结剂(LA133),加入适量的二次水作为溶剂,充分搅拌使各物质混合均匀,从而制得电极浆料。利用自动涂布机将正极浆料涂布在铝箔上,随后在鼓风干燥箱中50℃干燥12 h,使用切片机将极片裁成直径12 mm的电极片,备用。

电池的组装:将电极片置于真空干燥箱中50℃继续干燥12 h以去除残余的水分。使用2016型电池壳,按照正极片、Celgard隔膜、电解液和负极锂片的顺序组装纽扣电池,电解液为添加了1%  $LiNO_3$  的1 mol/L LiTFSI/DOL:DME。

### 1.4 电化学性能测试

电池的充放电循环测试和倍率性能测试在武汉蓝电CT2001A电池测试系统上进行,电压区间为1.7~2.8 V。

## 2 材料结构表征

制得的  $MnO@$ HCs 复合物的结构和纯度可以由XRD测试得到,其XRD谱图如图1所示。从图1中可以看出,与标准卡片JCPDS NO.75-1090相对

比,样品的三大主要衍射峰位置(34.98、40.61°和58.76°)与 MnO 相一致,证明制得的样品含有 MnO,较少含有其他杂相。

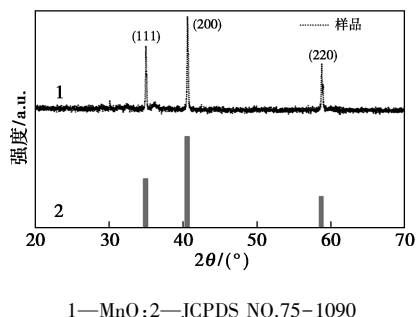


图 1 样品 MnO@HCs 的 XRD 谱图

样品 MnO@HCs 的 FE-SEM 和 TEM 图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,样品的微观形貌是球形颗粒,直径约为 300 nm 左右。且从其中 1 个破损的颗粒可以看出,颗粒为中空结构,外面包裹一层细小颗粒。结合 XRD 分析结果可以判断该层颗粒即为 MnO。从图 2(b)~图 2(d)中可以清晰地看到, MnO@HCs 球形颗粒为空心结构,其外围有约 15 nm 厚的外壳,且外壳内壁有 C 层附着。从图 2(d)中可以看到,外壳纳米颗粒有清晰的晶格结构。通过测量,其晶面间距约为 0.221 nm,与 XRD 谱图中的最强衍射峰(200)晶面间距相一致,因此判断该晶面为(200)晶面。此外,通过氮气吸脱附测试,其 BET 比表面积为 150 m<sup>2</sup>/g。这种高比表面积的空心结构有利于提高硫的负载量,且其表面负载的 MnO 能够用于束缚多硫负离子,抑制穿梭效应。

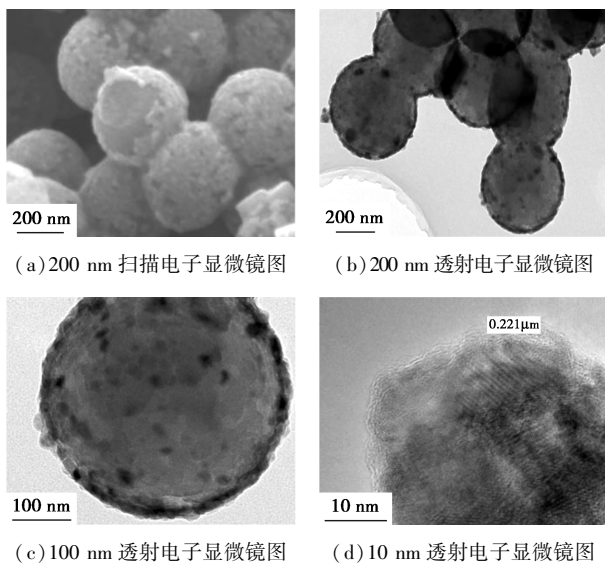


图 2 MnO@HCs 扫描电镜结果

样品 MnO@HCs 中的 X 射线能谱分析结果如

图 3 所示。从图 3 中可以看到,C(0.27 keV)、O(0.52 keV)、Mn(0.64、5.91 keV 和 6.50 keV)及 Si(1.75 keV)等 6 大峰证明 Mn 元素的成功负载。其中 C、O 峰的存在是由于样品中的碳和氧元素以及残留的空气,Si 峰的存在是由于样品载体为硅片。

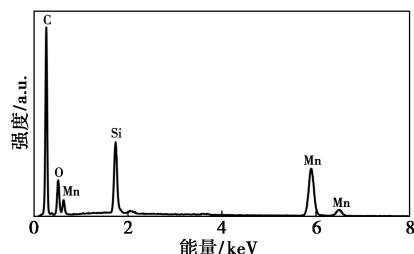
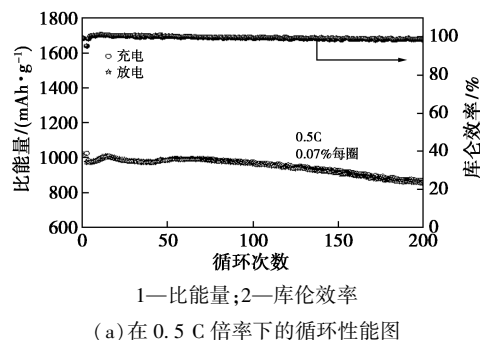
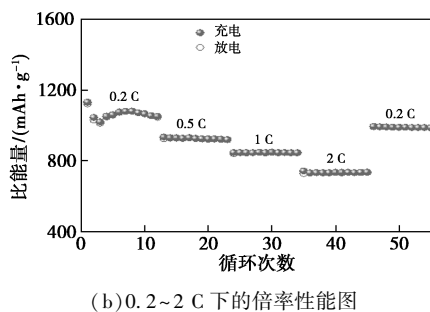


图 3 MnO@HCs 的 X 射线能谱图

将上述材料负载硫之后制成电极片,并组装成电池进行电化学性能测试(包括循环性能测试和倍率性能测试),结果如图 4 所示。测试为恒电流测试,工作电压窗口为 1.7~2.8 V。从图 4(a)中可以看出,其首圈放电比容量为 1 009 mA·h/g,且其库伦效率均在 96%以上,证明电极中的活性物质硫利用率较高。经过 200 次充放电循环之后,电池的比容量仍有 853 mA·h/g,每圈的比容量衰减仅有 0.07%,容量保持率达到 84.5%,证明 MnO@CS 能够有效抑制穿梭效应,提升锂硫电池的循环寿命。从图 4(b)中可以看出,在高倍率(2 C)下,其放电比容量仍有 740 mA·h/g。此外,在经过高倍率充放电



(a) 在 0.5 C 倍率下的循环性能图



(b) 0.2~2 C 下的倍率性能图

图 4 MnO@HCs 负载硫之后的锂硫电池性能测试结果

循环多次之后,在低倍率(0.2 C)下仍可以恢复到1 000 mA·h/g左右,表明该电极材料具有良好的倍率性能,能够有效减小高倍率充放电对其结构的不利影响。

### 3 结论

通过优化锂硫电池正极材料达到提高锂硫电池充放电性能的目的。通过简单的三步反应设计制备了MnO@HCs纳米空心球状结构,协同抑制穿梭效应,提高锂硫电池的循环寿命;利用空心碳球的笼状结构提高比表面积和硫负载,并且能物理阻碍多硫化物的移动;利用MnO的正极性特性,化学吸附聚硫负离子;利用Mn离子的催化作用,加速多硫化物的转化过程,降低聚硫负离子的浓度。实验结果表明,该MnO@HCs纳米空心球状结构能有效提升锂硫电池循环寿命,且倍率性能良好。在0.5 C倍率下,经过200次循环之后,其比容量为853 mA·h/g,容量保持率达到84.5%。

### 参考文献

- [1] Manthiram A, Fu Y, Chung S H, *et al.* Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11751-11787.
- [2] Zhang L, Chen X, Wan F, *et al.* Enhanced electrochemical kinetics and polysulfide traps of indium nitride for highly stable lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 9578-9586.
- [3] Manthiram A, Fu Y, Su Y. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries[J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46(5): 1125-1134.
- [4] Li H, Tao Y, Zhang C, *et al.* Dense grapheme monolith for high volumetric energy density Li-s batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(18): 1703438.
- [5] Zhu Y, Wang S, Miao Z C, *et al.* Novel non-carbon sulfur hosts based on strong chemisorption for lithium-sulfur batteries [J]. *Small*, 2018, 14(40): 1801987.
- [6] Fang R, Chen K, Yin L, *et al.* The regulating role of carbon nanotubes and graphene in lithium-ion and lithium-sulfur batteries [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(9): 1800863.
- [7] Yang Y, Liu X, Zhu Z, *et al.* The role of geometric sites in 2D materials for energy storage[J]. *Joule*, 2018, 2(6): 1075-1094.
- [8] Ye C, Jiao Y, Jin H, *et al.* 2D MoN-VN heterostructure to regulate polysulfides for highly efficient lithium-sulfur batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(51): 16703-16707.
- [9] Zuo Y, Zhao M, Ren P, *et al.* An efficient polysulfide trapper of an nitrogen and nickel-decorating amyllum scaffold-coated separator for ultrahigh performance in lithium-sulfur batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(3): 1238-1246.
- [10] He Y, Qiao Y, Chang Z, *et al.* Developing a "polysulfide-phobic" strategy to restrain shuttle effect in lithium-sulfur batteries [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(34): 11901-11904.
- [11] Srinivasulu R B R, Mookala P, Yeon Ju L, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of MoS<sub>2</sub>/rGO/S composite as a cathode material for lithium-sulfur batteries[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2020, 20(11): 7087-7091.
- [12] Yinglin Y, Jiaming L, Shiyu C, *et al.* Investigation on the electrochemical properties of antimony tin oxide nanoparticle-modified graphene aerogel as cathode matrix in lithium-sulfur battery [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2020, 20(11): 7027-7033.
- [13] Hou J, Tu X, Wu X, *et al.* Remarkable cycling durability of lithium-sulfur batteries with interconnected mesoporous hollow carbon nanospheres as high sulfur content host [J]. *Chem Eng J*, 2020, 401: 126141.
- [14] Balach J, Jaumann T, Muehlenhofe S, *et al.* Enhanced polysulphide redox reaction using a RuO<sub>2</sub> nanoparticle-decorated mesoporous carbon as functional separator coating for advanced lithium-sulphur batteries[J]. *Chem Commun*, 2016, 52(52): 8134-8137.
- [15] Liao Y, Xiang J, Yuan L, *et al.* Biomimetic root-like TiN/C@S nanofiber as a freestanding cathode with high sulfur loading for lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2018, 10(44): 37955-37962.
- [16] Wang J, Jia L, Zhong J, *et al.* Single-atom catalyst boosts electrochemical conversion reactions in batteries [J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 18: 246-252.
- [17] Du L, Wu Q, Yang L, *et al.* Efficient synergism of electrocatalysis and physical confinement leading to durable high-power lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 34-40.
- [18] Li Q, Ma Z, Li J, *et al.* A Core-Shell structured sulfur cathode: Ultrathin delta-MnO<sub>2</sub> nanosheets as catalytic conversion shell for lithium polysulfides in high-sulfur content lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2020, 12(31): 35049-35057.
- [19] Liang X, Hart C, Pang Q, *et al.* A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries[J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 9994-10024.
- [20] Lin C, Qu L, Li J, *et al.* Porous nitrogen-doped carbon/MnO coaxial nanotubes as an efficient sulfur host for lithium sulfur batteries[J]. *Nano Res*, 2019, 12(1): 205-210. ■