

# 高性能硫/碳凝胶复合正极材料的制备及应用

王 翀, 陈嘉嘉, 余秋洁, 张 倩, 施一宁, 郑明森\*, 董全峰\*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 以碳凝胶作导电骨架, 合成硫/碳凝胶复合物. XRD、SEM 等表征显示, 该复合材料完全保持了碳凝胶的形貌, 颗粒大小在 10  $\mu\text{m}$  以下, 硫吸附在碳凝胶内部空隙中呈无定形态, 表现出良好的电化学性能. 以 0.1 C 放电, 该材料首圈放电容量达到 1311 mAh/g, 0.2 C 循环充放, 首圈放电容量为 1107.1 mAh/g, 30 周充放电后, 放电容量仍不低于 800 mAh/g.

**关键词:** 锂硫电池; 碳凝胶; 复合材料; 正极材料

**中图分类号:** O646; TM912.9

**文献标识码:** A

面对环境恶化和能源短缺的严峻形势, 使用可再生能源来替代传统化石类能源要求愈加迫切. 二次电池体系是理想的可再生电能存储和转化的装置, 其中尤其以锂离子电池是至今发展速度最快, 应用前景最为广阔的电化学储能装置. 自上世纪 90 年代初问世至今, 锂离子电池一直都是研究者关注的焦点. 但较低的比容量、比功率以及安全性等问题制约着它的进一步发展<sup>[1]</sup>.

锂硫电池是目前比能量最高的锂离子电池体系, 理论上比能量可达到 2600 Wh/g. 它的正极材料单质硫是一种理想的能源材料<sup>[3]</sup>, 理论比能量高达 1685 mAh/g, 但实际应用尚存在困难. 首先是单质硫在自然状态下以  $\text{S}_8$  分子构成斜方硫晶体, 乃电子和离子的绝缘体; 于锂硫电池放电过程中, 会因生成多硫化锂和硫化锂, 体积发生巨大变化, 而使电极结构遭到很大破坏; 况且, 放电的最终产物硫化锂又容易生成较大的晶体, 失去电化学活性, 造成电池容量大幅衰退. 对此, 研究者采取在正极中加入大量的碳黑作为导电剂, 并用球磨或者共混加热的方法使硫的颗粒缩小并且均匀分散在碳材料构成的导电网络中<sup>[4]</sup>. 不过, 这样的方法仍旧无法阻止电池性能的持续恶化. Nazar 等发现, 将硫填充到有序介孔碳中能够获得较好的电

化学性能, 为硫正极材料的开发提供了一条途径<sup>[5]</sup>.

本文采用碳凝胶作为导电骨架和吸附硫的载体, 制备碳凝胶与硫的复合材料. 电化学测试表明, 与普通的硫/碳混合材料相比, 该复合材料具有较高的比容量, 较好的倍率性能和循环性能.

## 1 实 验

### 1.1 碳凝胶和复合材料的制备

将甲醛和间二苯酚按照 2: 1 的摩尔比溶解在 6 倍摩尔量的蒸馏水中, 经  $\text{NaHCO}_3$  调节 pH 值到 7.0, 80  $^\circ\text{C}$  老化 7 d 后, 在氮气保护下, 缓慢升温至 900  $^\circ\text{C}$ , 碳化 12 h 后, 自然冷却至室温, 得到厘米大小的块状碳凝胶.

按照 4: 6 质量比将碳凝胶和升华硫混合, 升温至 120  $^\circ\text{C}$ , 待 S 全部被碳凝胶吸收后, 用四氯化碳洗去碳凝胶表面吸附的 S. 产物经过球磨粉碎, 即得到硫/碳凝胶复合材料.

### 1.2 材料表征

使用 Tristar3000 型分析仪(美国 micromeritics 公司), 以 BET 方法测定碳凝胶比表面; 物相分析使用 X'pert X 射线粉末衍射仪(Panalytical); LEO 1530 型场发射扫描电子显微镜(英国 Oxford 仪器

收稿日期: 2009-12-22, 修订日期: 2010-03-24 \* 通讯作者, Tel: (86-592) 2185905, E-mail: qfdong@xmu.edu.cn, mszheng@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(200933005, 20903077), 973 项目(2009CB220102), 福建省科技项目(2008H0087)资助

公司) 观察样品的形貌.

### 1.3 电池制备与测试

电极制备: 将硫/碳凝胶复合物与导电剂、粘合剂按 8: 1: 1 (by mass) 混合球磨后, 均匀涂布在粗糙化的铝箔上, 真空干燥后即得. 以该电极、Celgard 2400 隔膜和锂片在充满氩气的手套箱中组装成 2016 扣式电池. 电解液为含 1 mol/L  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  的 1,3-二氧环戊烷(DOX)/二乙二醇二甲醚(DGM) 溶液(1: 1, by volume). 对照实验使用的电池极片直接以升华硫作活性物质, 其中活性硫含量等同于复合物电极的硫含量, 并以相同的方法制备对比电极和电池. 电池的充放电实验、倍率及循环性能测试使用 BT5-5 电池测试仪(深圳新威).

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

上述合成的碳凝胶拥有丰富的孔结构, 据 BET 测定比表面高达  $1774 \text{ m}^2/\text{g}$ . 这些微孔能够吸附并固定大量的 S. 图 1 分别展示了升华硫、碳凝胶和硫/碳凝胶复合材料的电镜照片. 可以看到, 作为参照物的升华硫(a) 颗粒大约在  $10 \mu\text{m}$ , 呈不规则球状. 而对磨碎后的碳凝胶(b) 和复合材料(c) 二者表面形貌、颗粒形状, 尺寸大体没有明显差别, 均呈棱角分明的碎石状, 粒径小于  $10 \mu\text{m}$ . 又从图中插图看, 在高放大倍率下碳凝胶表面清晰地展现出丰富的孔结构, 复合材料表面也同样保持了如此的形貌, 没有 S 颗粒吸附在表面, 表面孔也没有减少或被堵塞, 由此可见, 该复合材料中的 S 乃填充到碳凝胶内部, 没有出现单独聚集或者吸附在碳凝胶表面的现象.

### 2.2 物相分析

图 2 分别为碳凝胶、硫/碳凝胶复合材料和升华硫的 XRD 谱图. 据谱线衍射峰参照标准卡片(JCPDS 083-2283) 可指认升华硫为斜方晶系; 而碳凝胶和硫/碳凝胶复合材料仅在  $24^\circ$  附近出现一个不明显的包峰, 这是无定形碳的特征衍射峰. 同时, 复合材料的谱线也没有出现表征硫的特征峰, 可知其中的硫颗粒极小, 且分散均匀, 无团聚现象; 呈无定形态, 因而不能在 XRD 谱图上检测出.

### 2.3 电化学性能分析

图3是硫/碳凝胶复合材料和升华硫在  $0.1 \text{ C}$

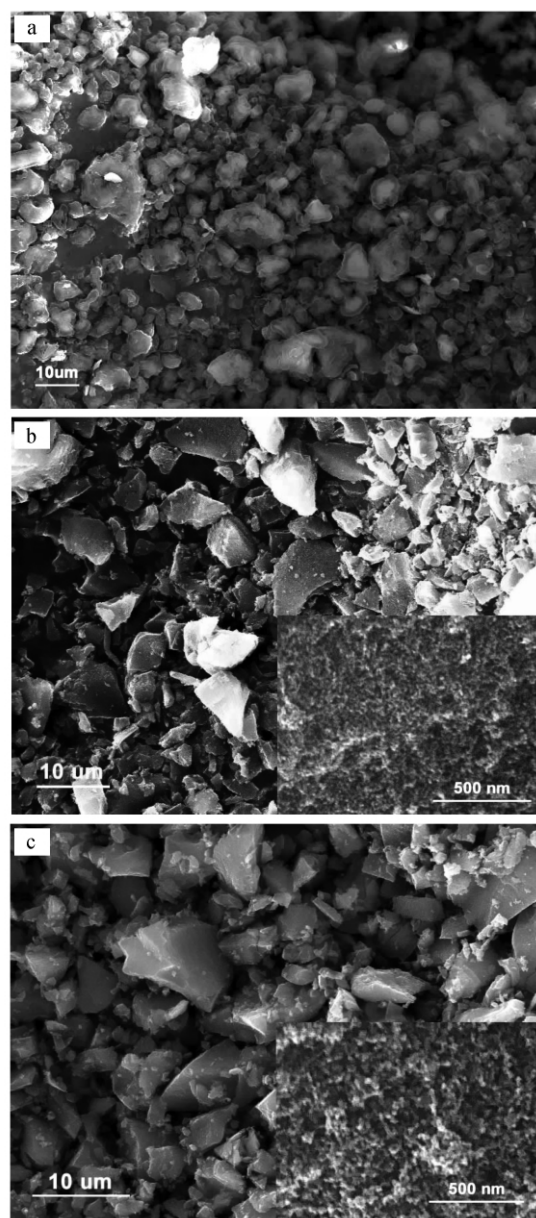


图1 升华硫(a)、碳凝胶(b)与硫/碳凝胶复合材料(c)的SEM照片

Fig.1 SEM images of sulfur(a), carbon xerogel(b) and the sulfur/carbon xerogel composite(c)

下的首次放电曲线. 如图, 两种材料的放电曲线都出现硫正极典型的两个放电平台, 其中电位较低的放电平台比高电位平台长数倍, 是主要的放电区间. 升华硫的低电位放电平台约在  $2.03 \text{ V}$  左右, 比容量仅为  $877.3 \text{ mAh/g}$ ; 而复合材料的放电平台则在  $2.08 \text{ V}$  附近, 放电比容量达  $1311 \text{ mAh/g}$ . 显然由碳凝胶构成的活性物质结构能够改善硫颗粒的放电环境, 降低反应电阻, 并提高硫的利用率.

图4示出硫/碳凝胶复合材料和升华硫在  $0.2 \text{ C}$  下放电容量随循环次数的变化. 如图可见, 升华

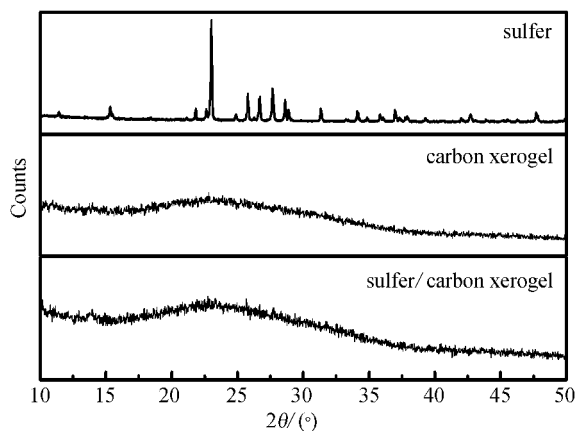


图2 升华硫、碳凝胶与硫/碳凝胶复合材料的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the sulfur, carbon xerogel and the sulfur/carbon xerogel composite

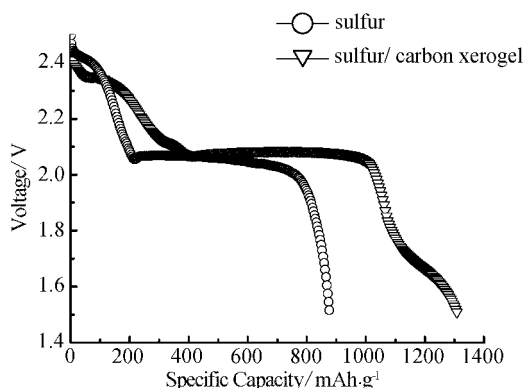


图3 升华硫和硫/碳凝胶复合材料在 0.1 C 倍率下的首次放电曲线

Fig. 3 Discharge curves of sulfur and the sulfur/carbon xerogel composite at 0.1 C rate

硫的首圈比容量仅为 653.2 mAh/g,并在后续的循环中持续衰减,经 10 次循环后,容量衰减到 200 mAh/g 以下;而复合材料的首圈比容量达到 1107.1 mAh/g,循环 30 周后,容量仍然保持在 800 mAh/g 左右,表明该复合材料具有更加优异的倍率性能和较好的循环性能。

### 3 结 论

由热处理法制得的硫/碳凝胶复合材料仍然保持了碳凝胶原有的形貌,颗粒小于 10  $\mu\text{m}$ ,其中的硫吸附在碳凝胶内部空隙中,以微晶形态存在。该复合材料具有较好的电化学性能,0.1 C、0.2 C

的首圈放电容量分别达到 1311 mAh/g 和 1107.1 mAh/g。与此同时,也明显地改善了硫正极的循环性能,在 0.2 C 倍率下循环 30 周,放电容量保持在 800 mAh/g 左右。

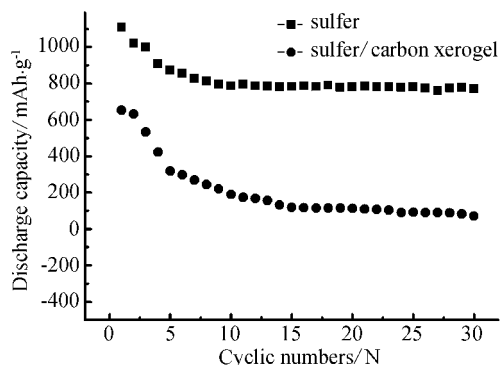


图4 升华硫和硫/碳凝胶复合材料在 0.2 C 倍率下容量随循环次数的变化

Fig. 4 Variation of the discharge capacities with cyclic number for the sulfur and the sulfur/carbon xerogel composite at 0.2 C rate

### 参考文献(References):

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414: 359-367.
- [2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries [J]. Nature, 2008, 451: 652-657.
- [3] XU Yan (徐艳), WEN Yue-hua (文越华), CHENG Jie (程杰) et al. Primary study of tiron as active materials for the redox flow battery [J]. Electrochemistry (电化学), 2008, 14(4): 355-357.
- [4] CHEN Jia-jia, JIA Xin, SHE Qiu-jie et al. The preparation of nano-sulfur/MWCNTs and its electrochemical performance [J]. Electrochimica Acta, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.01.069.
- [5] Ji Xiulei, Kyu Tae Lee, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries [J]. Nature Materials, 2009, 8: 500-506.
- [6] Lin C, Ritter J A. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels [J]. Carbon, 1997, 35(9): 1271-1278.

## A High Performance Sulfur/Carbon Xerogel Composite in Lithium Sulfur Battery Application

WANG Chong , CHEN Jia-jia , SHE Qiu-jie , ZHANG Qian , SHI Yi-ning ,  
ZHENG Ming-sen<sup>\*</sup> , DONG Quan-feng<sup>\*</sup>

( *State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surfaces , Department of Chemistry ,  
College of Chemistry and Chemical Engineering , Xiamen University , Xiamen 361005 , Fujian , China* )

**Abstract:** Sulfur/carbon composite was synthesized by the thermal method with the carbon xerogel as the conductive framework. The property of composite was characterized by XRD and SEM. It shown that the composite with the particle size below 10  $\mu\text{m}$  had the same morphology as the carbon xerogel and the sulfur was absorbed in the pores in non-crystalline. The discharge capacity of the composites were 1311 mAh/g and 1107.1 mAh/g at 0.1C and 0.2 C rates , respectively. And a retention capacity was about 800 mAh/g after 30 cycles.

**Key words:** lithium sulfur battery; carbon xerogel; composite material; cathode material