

负载无定型Fe纳米颗粒的掺氮碳笼修饰隔膜对锂硫电池电化学性能的影响

霍雨¹, 孙骞¹, 马成¹, 王际童¹, 乔文明¹, 余子舰², 张寅旭²

(1. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237;

2. 合盛硅业(鄯善)有限公司, 吐鲁番 838200)

摘要 为了抑制多硫化物的穿梭效应并提高锂硫电池充放电过程的可逆性, 本文以Fe掺杂的ZIF-8为前驱体, 通过高温碳化合成了多孔富氮碳笼负载的无定型Fe纳米颗粒(Fe-CN_x), 并将其作为锂硫电池隔膜改性层. 结果表明, Fe-CN_x表面的Fe原子和N原子分别与多硫化物中的S原子和Li原子发生键合作用, 从而限制了LiPS的扩散和穿梭. Fe原子的引入降低了多硫化物转化反应的过电势, 加快了氧化还原动力学. 采用Fe-CN_x隔膜的锂硫电池在0.2C倍率下循环100次后, 电池的放电比容量仍然能维持在初始容量的94.3%, 即使在3.0C高倍率时也能表现出高达660 mA·h/g的高比容量, 经过1.0C倍率下800次的长循环后剩余比容量依旧达到了603.2 mA·h/g, 表现出优异的电化学性能.

关键词 锂硫电池; 催化作用; 反应动力学; 修饰隔膜

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240342

Effect of Nitrogen-doped Carbon Cage Loaded with Amorphous Fe Nanoparticles Modified Separator on Electrochemical Performance of Lithium-sulfur Battery

HUO Yu¹, SUN Qian¹, MA Cheng¹, WANG Jitong¹,

QIAO Wenming^{1*}, YU Zijian², ZHANG Yinxu²

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Hesheng Silicon Industry(Shanshan) Co. Ltd., Toluhan 838200, China)

Abstract To suppress the shuttle effect of polysulfides and improve the reversibility of redox reactions in lithium-sulfur battery, a porous nitrogen-rich carbon nanocage loaded with amorphous Fe nanoparticles(Fe-CN_x) was synthesized by high temperature carbonization with Fe-ZIF-8 as the precursor. The results show that the Fe and N atoms on the surface of Fe-CN_x are bonded with S and Li atoms in lithium polysulfides(LiPS), respectively, thus limiting the diffusion and shuttle of LiPS. In addition, the introduction of Fe atoms reduced the overpotential of LiPS conversion reaction and accelerated the redox kinetics. Therefore, the lithium-sulfur(Li-S) battery with Fe-CN_x separator shows excellent electrochemical performance: the specific capacity of the battery can still be maintained at 94.3% of the initial capacity after 100 cycles of 0.2C, and the high specific capacity of 660 mA·h/g can be achieved

收稿日期: 2024-07-08. 网络首发日期: 2024-09-11.

联系人简介: 乔文明, 男, 博士, 教授, 主要从事储能材料方面的研究. E-mail: qiaowm@ecust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22178107, U21A2060, 22178116, 21978097)和新疆维吾尔自治区重点研发计划项目(批准号: 2022B01030)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22178107, U21A2060, 22178116, 21978097) and the Key Research and Development Program of Xinjiang Uygur Autonomous Region, China(No.2022B01030).

even at high rate of 3.0C, and the residual specific capacity can still reach 603.2 mA·h/g after long cycles of 800 at 1.0C.

Keywords Li-S battery; Catalytic effect; Reaction kinetics; Modified separator

碳中和的理念对能源储存和转化提出了更高的要求,风能、太阳能和潮汐能等可再生能源都是间歇性能源,所以需要具有寿命长、成本低和稳定性高的储能系统^[1]. 便携式电子设备的快速发展也刺激了对具有高比能量和耐用性电池的需求. 然而,目前,商用的锂离子电池能量密度(420 W·h/kg)较低,而且容量已经接近理论极限^[2]. 锂硫电池的理论能量密度(2600 W·h/kg)比锂离子电池高6倍,理论比容量达到1675 mA·h/g,是最有潜力的下一代储能系统候选者之一^[3,4]. 然而,锂硫电池的应用仍面临诸多的关键难题,包括硫和还原产物Li₂S导电性差、循环过程中剧烈的体积变化、在电压和浓度梯度的影响下几乎不可避免的穿梭效应以及缓慢的氧化还原动力学^[5,6]. 这些问题通常会导致硫利用率低、容量衰减快,缩短了锂硫电池的使用寿命,严重影响了其商业化应用^[7,8].

为了解决上述问题,研究人员利用多种策略来改善硫的电化学性能,常见的有导电宿主材料、功能隔膜或中间层以及电解液添加剂等^[9-11]. 在这些方法中,功能隔膜不仅将硫物种限制在阴极侧以抑制其穿梭效应,而且还保护了锂阳极,实现了锂的均匀沉积^[12-14]. 因此,功能隔膜可以有效提高电池的性能. 已有研究证实,碳基材料(如导电炭黑^[12]、石墨烯^[15]、碳纳米管^[16]、有序介孔碳^[17]等)因卓越的导电能力和丰富的孔结构带来的高活性面积被大量用作隔膜修饰层. 然而,这些碳基材料与多硫化物的物理相互作用较弱,对多硫化物的吸附效果不理想,不能有效捕获可溶性多硫化物从而有效抑制其穿梭效应,导致电池在循环过程中容量迅速下降. 富含金属化合物的极性材料与多硫化物具有很强的化学相互作用,可以有效抑制穿梭效应,同时可以促进硫的氧化还原动力学^[18]. 碳材料与极性金属化合物的结合已经成为构建锂硫电池电催化剂的主流策略.

基于金属有机骨架(MOF)的材料因为其丰富的多孔结构和固有的杂原子掺杂而被广泛研究. 在毛细作用和杂原子的极性相互作用下,大量的可溶性LiPS被逐渐吸附并聚集在MOF衍生的碳笼内^[19]. 然而,当活性位点被完全占据并且捕获能力达到饱和时,LiPS将逸出到电解液中并降低锂硫电池的性能. 这主要是由循环过程中LiPS的溶解和缓慢的反应动力学引起的. 因此有必要引入电催化剂来加快充放电过程中多硫化物的转化. Li等^[20]通过二次生长的方法在碳纳米管(CNT)膜上构建了镍基MOF-74纳米柱阵列,并将其作为锂硫电池多功能中间层和负极基质材料. Ni-MOF-74/CNT复合材料能够有效地抑制LiPS穿梭并加速其催化转化. 另外,碳纳米管薄膜作为三维主体存储锂,缓解了阳极的体积膨胀,而有序的离子通道和均匀的亲锂位可以确保均匀的锂沉积. 采用Ni-MOF-74基夹层和自支撑负极的全电池表现出超长的循环寿命和大电流密度下稳定的锂沉积/剥离. Tan等^[21]设计了一种在聚丙烯腈(PAN)基质上原位负载ZIF-67的海藻酸钠(SA)纤维膜(ZIF-67/SA-PAN),并将其作为锂硫电池的多功能隔膜. 这种新型隔膜结合了海藻酸钠对LiPS的高吸附性和ZIF-67对LiPS强催化作用的优点,在两者协同吸附和催化作用的基础上,ZIF-67/SA-PAN能够抑制多硫化物的穿梭,促进截留多硫化物的快速转化. ZIF-67/SA-PAN改性隔膜不仅可以有效提高硫的利用率和反应动力学,而且具有优异的润湿性和热稳定性,基于该新型隔膜的锂硫电池表现出高可逆容量和长循环寿命.

结合以上分析,本文设计了一种多孔富氮碳笼负载无定型Fe纳米颗粒(Fe-CN_x)催化剂,并将其用作锂硫电池的隔膜涂层材料来提升电池的循环性能. 考察了Fe的引入对纳米颗粒的形貌和表面化学性质的影响,分析了Fe-CN_x与多硫化物相互作用的化学机制,通过电化学动力学测试揭示了Fe-CN_x对LiPS氧化还原反应的电催化作用,最后探究了基于Fe-CN_x改性隔膜的锂硫电池在不同条件下的电化学性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-甲基咪唑(C₄H₆N₂, 纯度98%),上海麦克林生化科技有限公司;甲醇(CH₃OH)和*N*-甲基吡咯烷酮

(NMP), 分析纯, 上海泰坦科技有限公司; 聚偏二氟乙烯(PVDF, 纯度99%), 法国阿克玛有限公司; 六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 纯度98%和九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 纯度98%, 天津 Alfa Aesar 有限公司; 丙烯腈多元共聚物(LA133)[固含量15%, 质量分数], 广东烛光新能源科技有限公司; 导电炭黑(Super C)和聚丙烯隔膜(PP, Celgard 2500), 美国 Celgard 公司; 锂硫电解液, 苏州多多化学科技有限公司; 锂片(电池级, 直径16 mm), 天津中能锂业有限公司; 1,3-二氧戊环(DOL, 纯度99%)和乙二醇二甲醚(DME, 纯度99.5%), Sigma-Aldrich(中国)公司。

Rigaku D/max 2550型X射线衍射仪(XRD), 日本理学公司; inVia reflex型的激光显微拉曼光谱仪(Raman, 氩离子激发波长为532 nm), 英国雷尼绍公司; Quadrasorb SI型等温吸附仪, 美国康塔仪器公司; TAQ600型热重分析仪(TGA), 美国TA仪器公司; ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS, 激发源为Al $K\alpha$), Nova Nano SEM 450型扫描电子显微镜(SEM)和FEI Talos-S型透射电子显微镜(TEM), 美国赛默飞公司; UV-2550型紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis), 岛津(中国)有限公司; CHI660型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; CT-2001A型电池测试系统, 武汉蓝电电子股份有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 材料的合成 将2.63 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ 加入到150 mL甲醇中, 采用超声处理10 min全部溶解得到溶液A, 分别将2.38 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.10 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在150 mL甲醇中, 超声处理15 min得到溶液B. 在搅拌的条件下将溶液B迅速加入溶液A中并持续15 min使之混合均匀, 然后在室温下静置24 h. 通过离心收集浅黄色沉淀, 并用甲醇洗涤3次, 置于鼓风烘箱中烘干得到淡黄色Fe-ZIF-8粉末. ZIF-8的合成过程与其类似, 但不包含 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 得到白色粉末。

将所制的Fe-ZIF-8转移到管式炉中, 在100 mL/min的氮气流速下以5 °C/min的升温速率加热到900 °C, 恒温3 h. 待自然冷却到室温后取出, 得到的黑色粉末命名为Fe-CN_x. CN_x的处理方式与此相同, 只是将碳化样品换成ZIF-8.

1.2.2 改性隔膜的制备 将制备的CN_x或Fe-CN_x样品、Super C和聚偏二氟乙烯(PVDF)按照摩尔比7:2:1分散在*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 经搅拌获得均匀的浆料. 在涂膜机上将浆料均匀地涂覆在PP隔膜上, 先放置在50 °C鼓风烘箱中进行干燥, 然后转移到80 °C真空烘箱中过夜. 将覆盖有涂层的隔膜裁剪成直径为19 mm的圆盘备用. 采用相同的方法制备了含有CN_x涂层的隔膜.

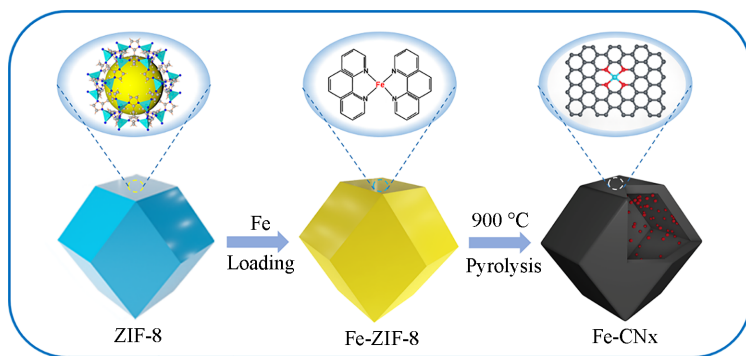
1.2.3 电池组装与电化学性能测试 将参照文献[5]方法制备的S@CNT正极片、改性的功能隔膜和金属锂负极组装成CR2025的纽扣电池, 其中, 电解液采用添加了2%LiNO₃和1 mol/L LiTFSI的DME:DOL(体积比1:1)的溶液. 组装好的电池先进行静置以使隔膜涂层和正极得到充分的浸润. 对电池进行恒流充放电测试时, 测试温度为室温25 °C, 电压窗口为1.7~2.8 V, 其中1C=1675 mA·h/g. 通过恒流充放电测试可以得到不同电池的容量-电压曲线、循环稳定性、库仑效率以及倍率性能等. 采用电化学工作站测试电池的循环伏安(CV)曲线, 其中, 扫描电压范围为1.7~2.8 V, 扫描速率为0.1~0.4 mV/s. 电化学阻抗谱(EIS)的测试频率范围为0.01~10⁵ Hz.

分别以5~20 mV/s不同的扫描速率测试了Li₂S₈(参照文献[7]方法配制)对称电池的CV曲线, 电压窗口为-1.5~1.5 V. 用线性扫描伏安法(LSV)测试了对称电池在-0.2~0.2 V范围内的塔菲尔曲线, 扫描速率为1 mV/s. 采用Chronoamperometric模式测试了对称电池的计时电流曲线, 电压区间为-1~1 V. 为了进行Li₂S₈成核测试, 将涂有活性材料的电极片作为正极, 锂片作为负极, 采用Celgard 2500隔膜, 正极滴加15 μL 0.2 mol/L Li₂S₈溶液(参照文献[7]配制)作为电解液, 负极采用15 μL 锂硫电解液组装了CR2032电池. 将电池先在0.1 mA恒电流下放电至2.06 V, 然后在2.05 V下进行恒电压放电4×10⁴ s, 记录电流随时间的变化.

2 结果与讨论

2.1 材料的制备与表征

Fe-CN_x的制备过程见Scheme 1, 类似经典的ZIF-8的合成过程, 将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和微量



Scheme 1 Schematic illustration of the synthetic process of Fe-CNx

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液与2-甲基咪唑的甲醇溶液混合, 然后剧烈搅拌以促进ZIF-8的凝胶形成与核结晶, 紧接着的静置过程使颗粒生长^[22]. 通过离心收集淡黄色粉末并用甲醇溶液进行洗涤, 低温烘干后得到的样品即为Fe-ZIF-8. 微量 Fe^{3+} 离子取代了 Zn^{2+} 的配位, 使得 Fe^{3+} 引入到合成ZIF-8的金属骨架中. 在高温碳化过程中有机骨架转化为掺氮碳, 有机骨架中的Zn随温度升高到900 °C逐渐升华, 最后材料中剩下铁、氮、碳3种元素, 这也可由图1得到证实.

如图1(A)和图S1(见本文支持信息)所示, 获得的CNx和Fe-CNx均呈现出大小均匀的正十二面体形态, 其直径在50~100 nm之间, 以纳米颗粒的形式呈单分散状态. 这一点从图1(B)和(C)及图S1中得到进一步的确认, 说明Fe原子的引入没有改变材料的外观形态. 从高倍TEM(HRTEM)照片中未发现Fe晶格条纹的存在[图1(D)], 在图1(E)的选区电子衍射图(SAED)中也未观察到清晰的衍射环, 说明Fe元素未以晶体的形式存在. 通过原子分辨率级的高角环形暗场(STEM-HAADF)进一步观察正十二面体[图1(F)], 经过对Fe, N和C的能量色散谱(EDS)元素扫描可以发现, 微量的Fe均匀分散在正十二面体中的氮掺杂碳上[图1(G)~(I)]. 通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测量了Fe-CNx中的Fe含量为1.6%(质量分数).

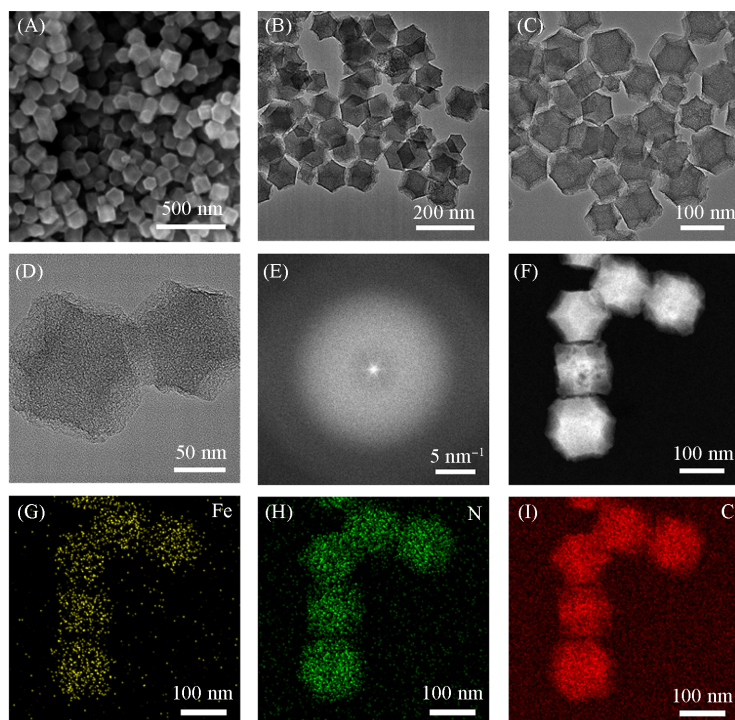


Fig. 1 SEM(A), TEM(B, C) and HRTEM(D) images of Fe-CNx, SAED pattern(E) and dark-field STEM-HAADF image(F) of Fe-CNx, corresponding EDS elemental mappings of Fe(G), N(H) and C(I) of Fe-CNx

图2(A)为Fe-CNx和CNx的XRD谱图, 可见, 二者衍射峰十分相似, 在 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 范围内的宽衍

射峰属于低石墨化的碳. 图中未见 Fe 的尖锐的 XRD 衍射峰, 同样说明 Fe 以非晶态的形式存在. 如图 S2(见本文支持信息)所示, 通过 TGA 分析了 Fe-CN_x 中的碳和氮元素含量, 经过计算为 93.8%(质量分数), 其余的为掺杂的 Fe 纳米颗粒和少量未完全烧掉的 Zn. 图 2(B)为 Fe-CN_x 和 CN_x 的 Raman 光谱, 可见, 计算得出 Fe-CN_x 的 I_D/I_G 值为 1.13, 而 CN_x 的 I_D/I_G 值为 1.08, Fe-CN_x 的 I_D/I_G 值更高, 可能是 Fe 的引入使材料具有更多的缺陷, 石墨化程度较低, 这与 XRD 中宽衍射峰所对应的低石墨化碳相一致. 图 2(C)给出了 Fe-CN_x 和 CN_x 的氮气吸附-脱附等温线, 可见, 均为典型的 II 型吸附等温线, 同时在高相对压力下有明显的 H3 型滞后环. 孔结构分析结果表明, Fe-CN_x 具有高达 929.6 m²/g 的 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积和丰富的微孔结构. 这些微孔可以大大增强电解质与 Fe 催化剂的接触, 同时也有利于限制多硫化物的穿梭效应. 从图 S3(见本文支持信息)孔径分布曲线可以看出, Fe-CN_x 有大量的微孔(2 nm)和超微孔(<0.7 nm)分布, 同时还有少量的介孔结构.

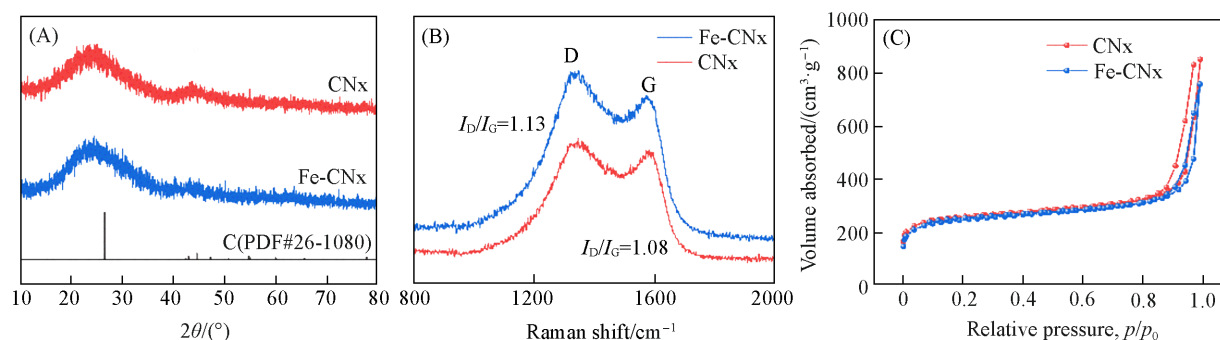


Fig. 2 XRD patterns(A), Raman spectra(B) and N₂ adsorption-desorption isotherms(C) of CN_x and Fe-CN_x

2.2 材料的表面化学性质及其对多硫化锂的化学吸附作用

为了更好地研究样品与 LiPS 之间的相互作用, 首先将等量的样品浸入到参考文献[7]配制的 2 mmol/L Li₂S₆ 溶液中持续 12 h 以进行吸附实验. 由图 3(A)插图可见, 含有 CN_x 和 Fe-CN_x 的溶液颜色接近透明, 明显比原始 Li₂S₆ 溶液的颜色浅. 进一步通过测试相应溶液的 UV-Vis 以检测 Li₂S₆ 的信号. 可以发现, 含有 CN_x 和 Fe-CN_x 溶液的光谱峰远低于空白的 Li₂S₆ 溶液, 同时 Fe-CN_x 样品的溶液光谱峰强度最弱, 说明 Fe 原子的引入增加了材料对多硫化物的吸附性能, 良好的吸附性能是电池循环稳定性的前提条件.

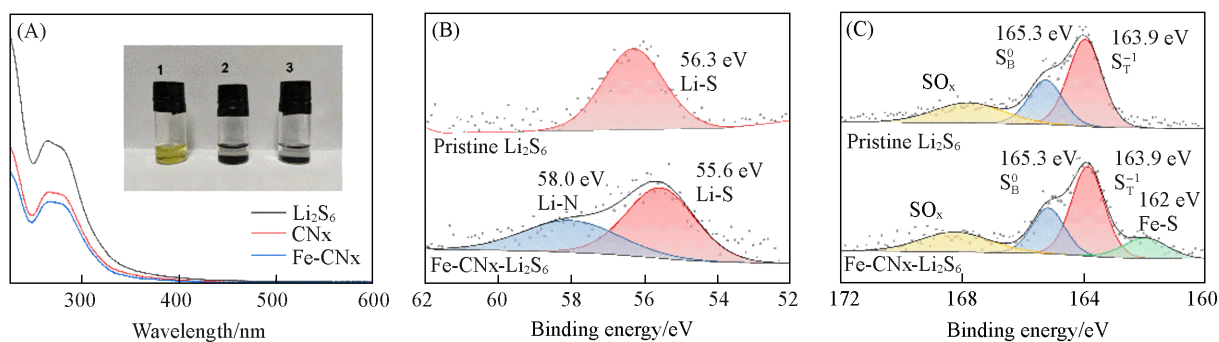


Fig. 3 UV-Vis spectra of Li₂S₆, CN_x and Fe-CN_x solution after adsorption test(A) and high-resolution XPS spectra of Li_{1s}(B) and S_{2p}(C) for Li₂S₆ and Fe-CN_x after Li₂S₆ adsorption

Inset of (A): electronic photograph. 1: Li₂S₆; 2: CN_x; 3: Fe-CN_x.

采用 XPS 进一步研究了 LiPS 与 Fe-CN_x 之间的相互作用模式, 对比了 Li₂S₆ 和 Fe-CN_x-Li₂S₆ 的 Li_{1s} 和 S_{2p} 的 XPS 精细谱[图 3(B)和(C)]. 原始 Li₂S₆ 的 Li_{1s} XPS 精细谱在 56.3 eV 处的拟合峰属于 Li—S 键, Fe-CN_x@Li₂S₆ 可以在 58.4 eV 处观察到归因于 Li—N 键的新峰, 同时 Li—S 键(55.8 eV)的峰向低结合能的位置发生偏移. 因此, 可以认为 Fe-CN_x 能够通过 Li 和 N 位点之间的化学键来锚定 LiPS. 图中空白 Li₂S₆ 的 S_{2p} XPS 精细谱有两个峰, 分别对应桥硫(S_B⁰, 165.3 eV)和端硫(S_T⁻¹, 163.9 eV). Li₂S₆ 吸附后在 162.0 eV 处的一个新峰表明 Fe—S 键的形成. N 的 XPS 精细谱如图 S4(见本文支持信息)所示, 可以观

察到 N_{1s} 能带发生了明显偏移, 这是由具有路易斯酸特性的 Li 原子与具有路易斯碱特性的 N 原子之间的偶极-偶极静电相互作用所致. 具有路易斯酸性和碱性位点的 Fe-N 配位对 LiPS 同时表现出“亲锂”和“亲硫”的特性, 赋予 Fe-CN_x 对 LiPS 更强的锚定能力. 这将对降低穿梭效应的影响有所帮助, 对于增强锂硫电池的循环稳定性起着决定性作用.

2.3 材料对多硫化锂转化的电催化性能

除了对多硫化物的吸附之外, 通过 CV 评估了不同样品对多硫化物转化的催化活性. 使用电化学工作站测试了具有相同工作电极和对电极的 Li_2S_6 对称电池的 CV 曲线. 在 5 mV/s 的扫描速率下, 采用 CN_x 电极的对称电池在 0.36 和 -0.36 V 处存在一对氧化还原峰, 峰值电流为 5.3 mA [图 4(A)]. 在同样的扫描速率下, Fe-CN_x 电极的氧化还原峰出现在 0.166 和 -0.168 V 处, 而且展现出更大的峰值电流 (7.1 mA) 和更尖锐的峰型 [图 4(B)].

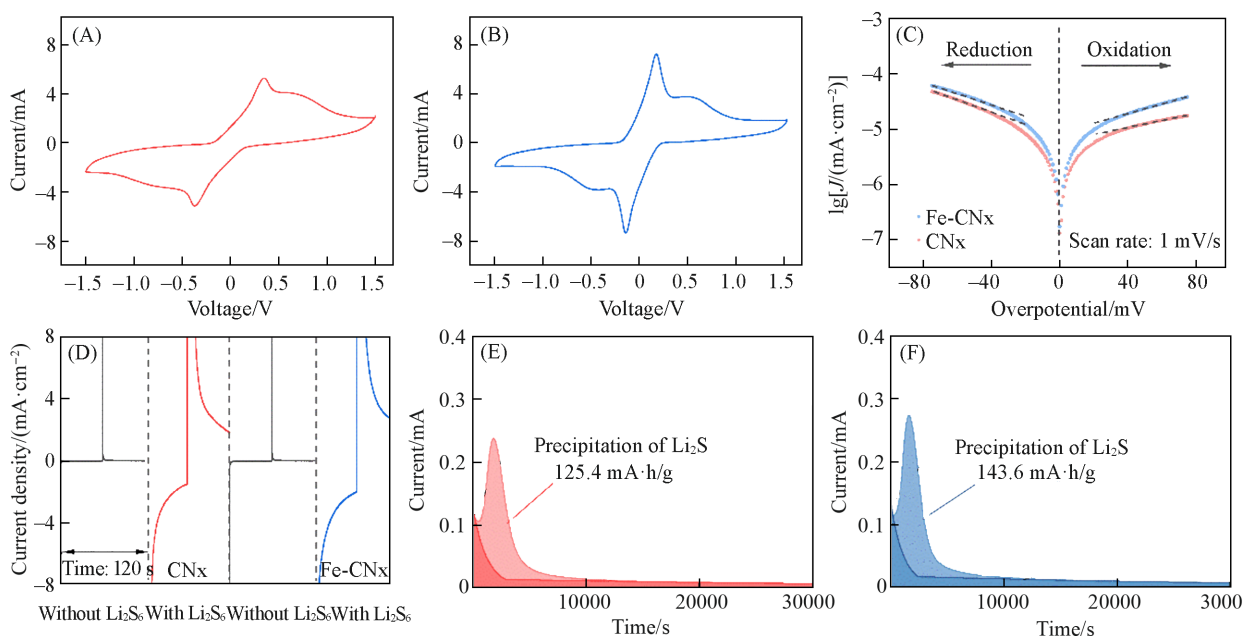


Fig. 4 CV curves of Li_2S_6 symmetric cells with CN_x(A) and Fe-CN_x(B) electrodes at a scan rate of 5 mV/s, Tafel plots(C) and chronoamperometric curves(D) of Li_2S_6 symmetric cells with CN_x and Fe-CN_x electrodes, potentiostatic discharge curves of Li_2S_8 tetraglyme solution on CN_x(E) and Fe-CN_x(F) electrodes

此外, 如图 S5 (见本文支持信息) 所示, Fe-CN_x 电极在 5~20 mV/s 的扫描速率下峰值电流和峰面积增加得更快, 且显示出高度的线性关系. 这些结果表明, Fe-CN_x 的催化活性高于 CN_x, Fe 的引入进一步促进了多硫化物的可逆转化. 为了进一步比较不同材料的电催化作用, 测试了对称电池的塔菲尔曲线. 其中, 电压窗口为 -80~80 mV, 扫描速率为 1 mV/s. 由图 4(C) 所见, 在同样的过电势下, Fe-CN_x 电极产生的响应电流要大于 CN_x 电极, 表明 Fe-CN_x 能够增强 Li_2S_6 的电化学反应活性. 此外, 可以明显发现代表氧化反应的曲线差异大于还原反应的曲线, 这与锂硫电池的 CV 曲线一致. Li_2S_6 对称电池的 CN_x 和 Fe-CN_x 的计时电流曲线比未添加 Li_2S_6 的电池具有更高的电流响应, 表明电流响应是多硫化锂的氧化还原而不是双电层电容引起的. 值得注意的是, Fe-CN_x 对称电池的计时电流曲线显示出比 CN_x 电极更大的电流响应, 与对称电池 CV 测试的结果一致, 上述结果进一步揭示了 Fe-CN_x 对 LiPS 转化的优异催化活性 [图 4(D)].

为了进一步验证 Fe-CN_x 对 LiPSs 转化的催化性能, 组装了含有 Li_2S_8 电解质的 Li-S 电池进行 Li_2S 成核实验 [图 4(E) 和 (F)]. 首先, Fe-CN_x 电极的出峰位置 (1681 s) 比 CN_x 的 (1887 s) 更早. 其次, Fe-CN_x 的 Li_2S 成核峰比 CN_x 成核峰的轮廓更尖锐, 具体而言, Fe-CN_x 的 0.274 mA 峰值电流略高于 CN_x 的 0.238 mA. 另外, 根据法拉第定律计算出 Fe-CN_x 电极的沉积容量为 143.6 mA·h/g, 也高于 CN_x 电极的 125.4 mA·h/g. 以上这些结果均表明, Fe-CN_x 电极在 Li_2S 成核的过程中具有比 CN_x 电极更好的电催化

作用.

2.4 基于不同改性隔膜锂硫电池的电化学性能

为了研究使用 CN_x 和 Fe-CN_x 改性隔膜锂硫电池的电化学行为, 首先采用循环伏安法对电池进行了测试. 为了清晰起见, 将 3 个氧化还原峰标注如下: Peak A 为 Li₂S 转化为可溶性的 LiPS 并进一步氧化成 S₈ 的氧化峰; Peak B 为 LiPS 转化为 Li₂S 的还原峰; Peak C 为 S₈ 还原为长链 LiPS 的过程. 如图 5(A) 所示, 在 0.1 mV/s 的扫描速率下, Fe-CN_x 隔膜的电池在 2.28 和 2.05 V 处显示出两个尖锐的还原峰, 对于 CN_x 隔膜的电池也在 2.29 和 2.04 V 处存在两个还原峰, 两者的还原峰电位较为接近. 而对于氧化峰来说, Fe-CN_x (2.36 V) 的过电位比 CN_x (2.40 V) 的低 40 mV. 随着扫描速率的增加, Fe-CN_x 的氧化还原峰位置变化很小[图 5(C)], 而 CN_x 表现出显著的过电势增大[图 5(B)]. 同时, Fe-CN_x 电池的峰值电流的增加速度也大于 CN_x 电池. 氧化还原峰的位置和峰值电流变化说明 Fe-CN_x 能增强硫物种的转化动力学, 这表明 Fe 活性位点对 LiPS 具有电催化活性.

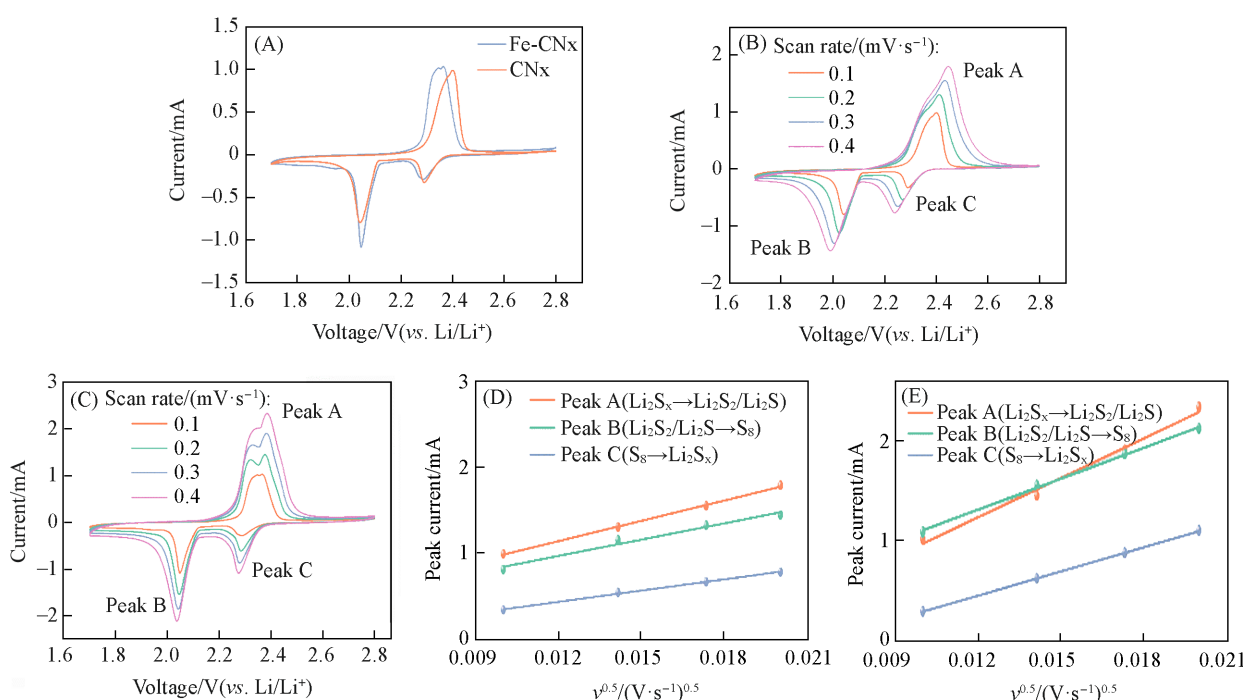


Fig. 5 CV curves of cells with CN_x and Fe-CN_x separators at 0.1 mV/s(A), CV curves of cells with CN_x(B) and Fe-CN_x(C) separators at 0.1—0.4 mV/s, liner fit of CV peak currents vs. square root of the scan rates of cells with CN_x(D) and Fe-CN_x(E) separators

进一步研究了氧化还原峰所反映的动力学行为. 以 0.1~0.4 mV/s 测量了 Fe-CN_x 和 CN_x 电池的 CV 曲线[图 5(B)和(C)]. 通过经典的 Randles-Sevcik 方程可知, 锂离子扩散系数(D_{Li^+})与扫描速率的平方根($v^{0.5}$)呈线性关系. 对峰值电流和扫描速率的平方根进行线性拟合, 与 CN_x 电池相比, Fe-CN_x 电池在阳极和阴极均显示出更高的斜率[图 5(D)和(E)], 这意味着 Fe-CN_x 电池在整个充放电过程中具有更快的 Li⁺ 扩散速率. 在锂硫电池的充放电过程中, LiPS 的溶解会增加电解液的粘度, 从而阻碍 Li⁺ 的迁移. 如果 LiPS 能够被吸附和催化转化, 那溶解和穿梭效应就会得到抑制. 因此, 更快的扩散速率意味着更快的 LiPS 转化, 说明, 与 CN_x 相比, Fe-CN_x 具有增强的动力学, 这主要归因于 Fe 活性位点的引入.

图 6(A) 对比了不同隔膜电池在 0.2C 倍率下的循环稳定性, 经过小电流活化后 Fe-CN_x 和 CN_x 隔膜的电池表现出 1037.2 和 1006.8 mA·h/g 的相似放电比容量, 表明初始阶段硫的活化水平相差不大. 然而在经过 100 次循环后容量表现出明显的差别, Fe-CN_x 和 CN_x 的容量分别为 978.5 和 804.9 mA·h/g, 相应的容量保持率分别为 94.3% 和 79.9%. 突出的循环稳定性源于 Fe-CN_x 隔膜可以更有效地减少活性硫物种的损失, 促进 LiPS 的催化转化. 图 6(B) 显示了具有不同隔膜电池的恒流充放电曲线, 在充电

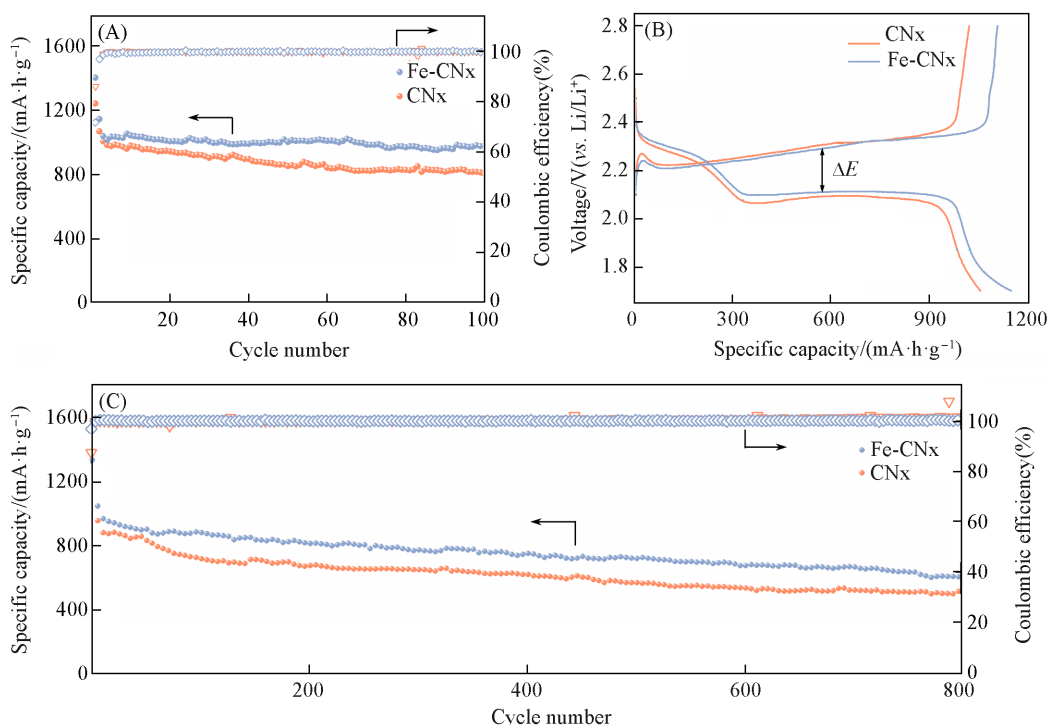


Fig. 6 Cyclic performance of cells with CNx and Fe-CNx separators at 0.2C(A) and corresponding voltage vs. capacity profiles from the second cycle at 0.1C(B), cyclic performance of batteries with CNx and Fe-CNx separators at 1.0C for 800 cycles(C)

(A) The first two cycles are activated at 0.1C.

曲线电压较为接近的情况下,使用Fe-CNx隔膜的电池放电曲线的电压明显高于CNx隔膜的电池,与CNx($\Delta E=210$ mV)相比,Fe-CNx具有更低的极化电压($\Delta E=180$ mV).充电平台初始的正电位峰通常被认为是不溶性的Li₂S转化为LiPS时的过电位.与CNx隔膜电池相比,Fe-CNx隔膜电池具有更低的过电位,表明在Fe-CNx上更容易进行多硫化物固液之间的转化反应.

图6(C)给出了在1C倍率下材料的长期循环稳定性,可见,CNx的初始容量为879.7 mA·h/g,经过800次循环后容量为494.6 mA·h/g,平均单圈容量衰减率为0.054%.Fe-CNx的初始放电容量为954.2 mA·h/g,经过800次循环后比容量为603.2 mA·h/g,平均单圈容量衰减率为0.046%.可以看出,在Fe-CNx的作用下电池的比容量和稳定性均有所提升.两者容量保持率的明显差异可以通过Fe原子引入带来的Fe-CNx与LiPS之间的强相互作用来解释.

电催化剂显著的催化性能可以在较高倍率下的充放电测试来进一步证明.由图7(A)可见,Fe-CNx隔膜的电池在0.1C,0.2C,0.5C,1.0C和2.0C倍率下的放电比容量分别为1111.1,984.4,890.3,791.0和711.6 mA·h/g.甚至在3C的高倍率下依然保持660 mA·h/g的高比容量和明确的充放电电压平台,当回到0.5C倍率时,放电比容量也随之恢复到865.2 mA·h/g[图7(B)].CNx隔膜的电池在0.1C,0.2C,0.5C,1.0C,2.0C和3.0C倍率下的放电比容量分别为1108,910.9,805.1,728.7,236和202.6 mA·h/g.图7(C)以柱状图显示了比容量随倍率的变化,随着电流密度的提升,两者电池容量的差距逐渐拉大,特别是在2.0C和3.0C倍率下,CNx电池的容量急剧降低,放电曲线上不再存在第2个平台.在所有不同的倍率下,Fe-CNx隔膜具有比CNx隔膜更高的比容量,同时极化电压也更低,表明具有Fe活性位点的电池具有更好的转化动力学和可逆性.这些结果与CV曲线的分析结果一致,说明Fe-CNx是增强LiPS转化的有效电催化剂.

为了研究电池内部的阻抗信息,测试了电池在循环之前的电化学阻抗谱.由图7(D)可见,电池在高频区与x轴的交点表示电池的内阻(R_e),中频区的半圆表示界面电荷转移阻抗(R_{ct}),而低频区斜线表示锂离子在材料内部固相扩散的阻抗(Z_w)^[23].由于电荷传递的速率大于电化学反应速率,所以电池

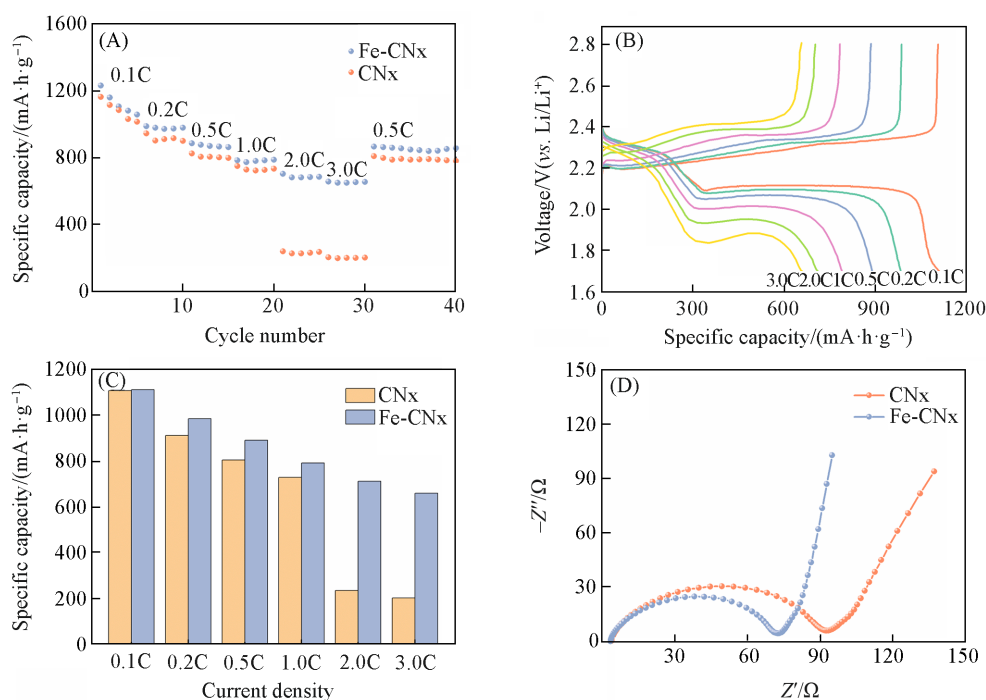


Fig. 7 Rate performance of CN_x and Fe-CN_x(A), GCD curves under different C-rates of Li-S batteries with Fe-CN_x separators(B), comparison of specific capacities of batteries based on CN_x and Fe-CN_x separators at different rates(C), EIS plots of cells with CN_x and Fe-CN_x separators(D)

内部的电荷传递过程受到反应速率的影响,故 R_{ct} 能够反映一定电化学反应的动力学特征. Fe-CN_x的 R_{ct} 为 $72.5\ \Omega$,而CN_x相应的 R_{ct} 为 $92.7\ \Omega$.与CN_x相比,Fe-CN_x的 R_{ct} 更小,说明了反应过程的阻抗更小,表明Fe-CN_x的电催化作用提高了硫物种的反应活性.

为了确定Fe-CN_x在实际中的可行性,在高硫面积负载下测试了Fe-CN_x隔膜的循环和倍率性能[图8(A)~(D)].在硫载量为 $2.8\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 的条件下,配备Fe-CN_x隔膜的电池在0.2C的初始放电比容量

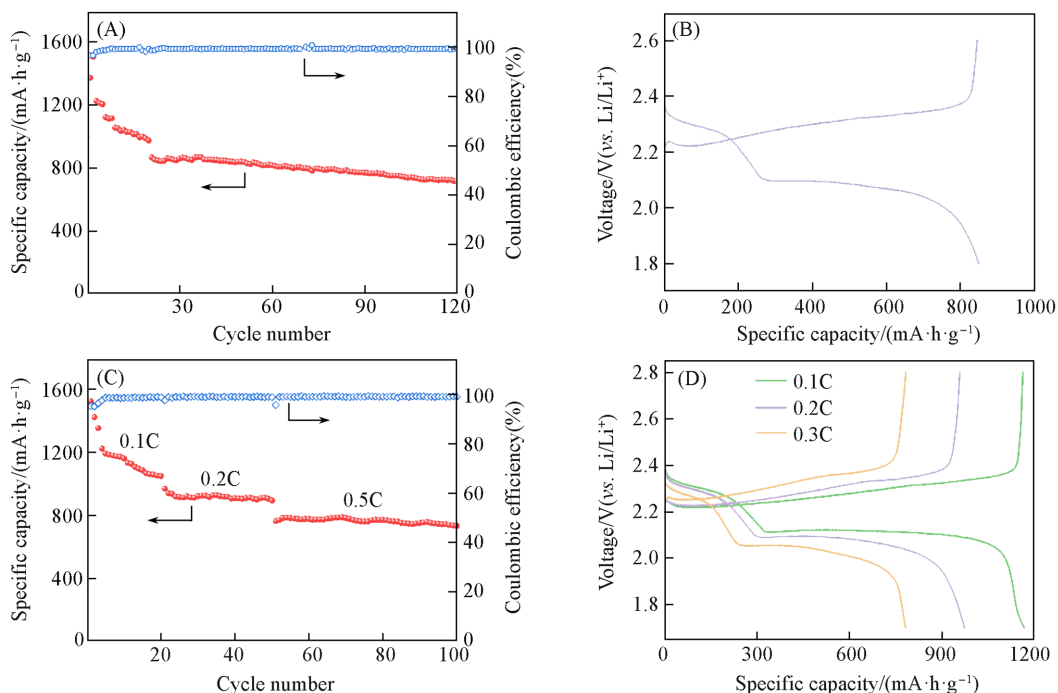


Fig. 8 Cyclic performance at 0.2C(A), rate performance(C) and corresponding charge-discharge curves(B, D) with a high sulfur loading of cells with Fe-CN_x separator

(A, B) Sulfur loading: $2.8\ \text{mg}/\text{cm}^2$; rate: 0.2C; (C, D) sulfur loading: $3.4\ \text{mg}/\text{cm}^2$.

为 850.5 mA·h/g, 经过 120 次循环后其比容量仍能维持在 720.3 mA·h/g. 当面积负载量稍微增加到 3.4 mg/cm² 时, 电池在 0.1C, 0.2C 和 0.5C 倍率下的比容量分别达到 1167.6, 973.2 和 782.6 mA·h/g. 相应的放电曲线显示出 Fe-CN_x 隔膜电池清晰的双电压平台的特征, 这表明即使在高硫负载下 Fe-CN_x 也具有良好的氧化还原动力学. 此外, 如表 S1 (见本文支持信息) 所示, 选取了最近 3 年的文献并对性能进行比较, 可以明显看出本文制备的隔膜对锂硫电池性能具有提升作用.

3 结 论

利用 ZIF-8 衍生碳笼丰富的孔道结构和氮元素锚定无定型 Fe 纳米颗粒 (Fe-CN_x), 并将其作为高效稳定的锂硫电池隔膜修饰层. Fe-CN_x 表面的 N 原子和 Fe 原子分别与多硫化锂中的 Li 原子和 S 原子发生键合作用, 从而牢固地锚定多硫化物分子, 限制其溶出和穿梭. 此外, 分散均匀的无定型 Fe 纳米颗粒进一步提升了材料对多硫化物的吸附和电催化作用, 通过加快氧化还原动力学提升了硫物种的利用率. 电化学性能测试结果表明, 在 Fe-CN_x 改性隔膜的作用下锂硫电池的循环容量保持率和倍率性能得以显著提升.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240342>.

参 考 文 献

- [1] Yang Y., Lu Z. J., Xia J., Liu Y., Wang K., Wang X., *Chem. Eng. Sci.*, **2021**, 229, 116054
- [2] Meng Q. H., Fan M., Chang X., Li H. L., Wang W. P., Zhu Y. H., Wan J., Zhao Y., Wang F. Y., Wen R., Xin S., Guo Y. G., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, 13(19), 2300507
- [3] Huang S. Z., Wang Z. H., Von Lim Y., Wang Y., Li Y., Zhang D. H., Yang H. Y., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(10), 2003689
- [4] Shin H., Baek M., Gupta A., Char K., Manthiram A., Choi J. W., *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(27), 2001456
- [5] Yao W. Q., Zheng W. Z., Xu J., Tian C. X., Han K., Sun W. Z., Xiao S. X., *ACS Nano*, **2021**, 15(4), 7114—7130
- [6] Li Z., Guan B. Y., Zhang J. T., Lou X. W. D., *Joule*, **2017**, 1(3), 576—587
- [7] Kong Z. K., Li Y., Wang Y. L., Zhang Y. Z., Shen K. L., Chu X., Wang H. C., Wang J. Y., Zhan L., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 392, 123697
- [8] Zhang Y. Z., Xu G. X., Kang Q., Zhan L., Tang W. Q., Yu Y. X., Shen K. L., Wang H. C., Chu X., Wang J. Y., Zhao S. L., Wang Y. L., Ling L. C., Yang S. B., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(28), 16812—16820
- [9] Yao W. Q., Tian C. X., Yang C., Xu J., Meng Y. F., Manke I., Chen N., Wu Z. L., Zhan L., Wang Y. L., Chen R. J., *Adv. Mater.*, **2022**, 34(11), 2106370
- [10] Ruan S. J., Huang Z. C., Cai W. D., Ma C., Liu X. J., Wang J. T., Qiao W. M., Ling L. C., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 385, 123840
- [11] Zhang H. J., Liu Q. Z., Ruan S. J., Ma C., Jia X. F., Qiao W. M., Ling L. C., Wang J. T., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 578, 152022
- [12] He M. X., Li X., Li W. H., Zheng M., Wang J. J., Ma S. B., Ma Y. L., Yin G. P., Zuo P. J., Sun X. L., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 411, 128563
- [13] Qian J., Xing Y., Yang Y., Li Y., Yu K. X., Li W. L., Zhao T., Ye Y. S., Li L., Wu F., Chen R. J., *Adv. Mater.*, **2021**, 33(25), 2100810
- [14] Li H. T., Jin Q., Li D. M., Huan X. H., Liu Y. M., Feng G. L., Zhao J., Yang W., Wu Z. G., Zhong B. H., Guo X. D., Wang B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(20), 22971—22980
- [15] Huang J. Q., Zhuang T. Z., Zhang Q., Peng H. J., Cheng C. M., Wei F., *ACS Nano*, **2015**, 9(3), 3002—3011
- [16] Chang C. H., Chung S. H., Manthiram A., *Small*, **2016**, 12(2), 174—179
- [17] Li X., Guan Q. H., Zhuang Z. C., Zhang Y. Z., Lin Y. H., Wang J., Shen C. Y., Lin H. Z., Wang Y. L., Zhan L., Ling L. C., *ACS Nano*, **2023**, 17(2), 1653—1662
- [18] Wang H. Q., Zhang W. C., Xu J. Z., Guo Z. P., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(38), 1707520
- [19] Wang C. G., Song H. W., Yu C. C., Ullah Z., Guan Z. X., Chu R. R., Zhang Y. F., Zhao L. Y., Li Q., Liu L. W., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(6), 3421—3430
- [20] Li L., Luo Y. H., Wang Y. N., Zhang Z. S., Wu F. C., Li J. D., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 454, 140043
- [21] Li Z., Sun Y. J., Wu X. J., Yuan H., Yu Y., Tan Y. Q., *ACS Energy Lett.*, **2022**, 7, 4190—4197
- [22] Kumar R., Jayaramulu K., Maji T. K., Rao C. N. R., *Chem. Commun.*, **2013**, 49(43), 4947—4949
- [23] Cai D. Q., Gao Y. T., Wang X. Y., Yang J. L., Zhao S. X., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(34), 38651—38659

(Ed.: Y, K, S)