

α -MoC_{1-x} 纳米晶富集碳球修饰隔膜对锂硫电池性能的影响

王佳宁^{1,2}, 靳俊¹, 温兆银¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用自组装及热处理方法合成 α -MoC_{1-x} 纳米晶富集的纳米碳球(α -MoC_{1-x}/CNS), 并将其涂覆在商用聚丙烯隔膜上, 对隔膜实现了界面修饰。电化学性能显示, 与普通的聚丙烯隔膜相比, 采用修饰的 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 隔膜组装的锂硫电池的循环稳定性和倍率性能均得到明显提升, 在 0.5C 条件下, 电池首周放电比容量提升至 1129.7 mAh/g, 经过 100 周充放电循环后, 电池仍具有 855.5 mAh/g 的放电比容量, 且在此循环过程中, 库伦效率始终大于 98%。在自放电测试中, 电池经过 48 h 静置后的容量损失率仅为 7.7%。结合 α -MoC_{1-x}/CNS 的微观形貌及 XPS 分析可知, 在锂硫电池充放电过程中, α -MoC_{1-x}/CNS 修饰层有效地阻挡了多硫化锂向负极侧的扩散迁移, 且当 α -MoC_{1-x} 与多硫离子接触时能产生 Mo-S 键、硫代和连多硫酸根产物, 进一步巩固了活性物质被约束的程度, 从而使电池性能得到提升。

关键词: 锂硫电池; 穿梭效应; 碳化钼; 硫正极

中图分类号: O646 文献标识码: A

Application of Separators Modified by Carbon Nanospheres Enriched with α -MoC_{1-x} Nanocrystalline in Lithium Sulfur Batteries

WANG Jianing^{1,2}, JIN Jun¹, WEN Zhaoyin¹

(1. CAS Key Laboratory of Material for Energy Conversion, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Carbon nanospheres enriched with α -MoC_{1-x} nanocrystalline (α -MoC_{1-x}/CNS) were synthesized by self-assembly and applied as a mediator for the surface of commercial polypropylene (PP) separator. Compared with pristin PP separator, the cycling stability and rate performance of the lithium-sulfur batteries with the modified α -MoC_{1-x}/CNS-PP separator are significantly improved and the battery with α -MoC_{1-x}/CNS-PP separator exhibits an initial discharge capacity of 1129.7 mAh/g at 0.5C and retains 855.5 mAh/g after 100 cycles with above 98% Coulombic efficiency. Remarkably, the capacity loss rate is only 7.7% after 48 h static storage. Combined with the morphology and XPS analysis of α -MoC_{1-x}/CNS, it is found that the designed α -MoC_{1-x}/CNS-PP separator prevents the migration of lithium polysulfide to the anode during the process of charge and discharge in lithium sulfur batteries. Formations of Mo-S bonds, thiosulfate and polythionate are attributed to the contact between lithium polysulfide and α -MoC_{1-x}/CNS, which further restrains active material in cathode region and improves the performance of lithium-sulfur batteries consequently.

收稿日期: 2019-05-20; 收到修改稿日期: 2019-06-04

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51402330, 51472261, 51372262)
National Natural Science Foundation of China (51402330, 51472261, 51372262)

作者简介: 王佳宁(1991-), 女, 博士研究生. E-mail: wangjn@shanghaitech.edu.cn
WANG Jianing(1991-), female, PhD candidate. E-mail: wangjn@shanghaitech.edu.cn

通讯作者: 温兆银, 研究员. E-mail: zywen@mail.sic.ac.cn
WEN Zhaoyin, professor. E-mail: zywen@mail.sic.ac.cn

Key words: lithium sulfur battery; shuttle effect; molybdenum carbide; sulfur cathode

近年, 锂离子二次电池的应用范围不断扩大, 尤其是在电动汽车领域发展迅速^[1-3]。然而, 受制于理论能量密度, 传统锂离子电池已经难以满足实际应用需求, 高能量密度、长循环寿命、低成本和高安全性等指标成为当前电化学储能体系急需攻克的技术难关。

锂硫二次电池是一种以活性物质硫为正极, 金属锂为负极, 醚类有机溶剂为电解液的新型可逆电池。当发生放电反应时, 每个硫原子上会有两个电子进行转移, 按照硫正极计算的锂硫电池放电比容量和理论能量密度可达到 1675 mAh/g 和 2600 Wh/kg^[4], 并且硫资源储藏量丰富、价格低廉、对环境友好, 因此近年来成为新型储能电池领域的研究热点。

尽管锂硫电池优点突出, 但依然存在以下问题导致其商业化应用受到阻碍: (1) 单质硫及其放电产物 Li₂S 均是离子和电子的高度绝缘材料, 在制备正极粉体时需要添加大量导电剂以增强正极导电性, 造成锂硫电池能量密度的降低^[5-8]; (2) 放电过程中正极侧产生的中间相多硫化锂极易溶解于电解液中发生“穿梭效应”, 造成金属锂负极的腐蚀、活性物质的损失和电池过充等问题^[9]; (3) 硫与硫化锂的密度不同, 充放电时反复的转化会产生严重的电极膨胀/收缩现象, 造成电极结构破坏^[10-11]。以上这些问题最终会导致电池的活性物质利用率低, 造成电池循环稳定性差、容量衰减以及过充现象等, 进而影响电池实际电化学性能^[12]。

近年来, 研究人员尝试在正极侧添加功能性中间层结构, 旨在通过阻挡作用阻隔多硫化锂向电解液中溶解扩散, 从而减小活性物质的损失, 减少“穿梭效应”对锂硫电池性能的影响。Manthiram 课题组^[13-14]首次在正极和隔膜间引入碳纸层作为调控中间层, 电池性能得到了明显改善。随后, 金属化合物型中间层和高分子型中间层也逐渐得到广泛研究, 如: Graphene/TiO₂ 修饰性中间层^[15]、聚多巴胺中间层^[16]、聚吡咯中间层^[17]等。Ma 等^[18]还利用原位生长的方法在硫正极表面制备了聚吡咯层, 这层聚吡咯基中间层有效降低了电池极化, 平均库伦效率由 83.4% 提高至 94.2%, 有效抑制了穿梭效应。

针对锂硫电池中的穿梭效应这一关键问题, 本工作以在隔膜正极侧添加修饰性阻挡层为设计方案, 制备了一种新型的 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 复合隔膜, 探索了该隔膜在锂硫电池中对电池循环稳定性、倍率

性能和自放电现象等的影响, 并借助 XPS 手段进一步研究了 α -MoC_{1-x} 与多硫化锂之间的相互作用。

1 实验方法

1.1 α -MoC_{1-x}/CNS 的制备

称量 0.5 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 溶解于 140 mL 去离子水中, 室温条件下磁力搅拌 10 min。将 0.6 g 盐酸多巴胺溶解于上述溶液中, 持续搅拌 40 min, 此时溶液呈现深橙红色。随后, 将 300 mL 乙醇缓慢加入到正在搅拌的溶液中, 溶液颜色逐渐变浅, 均匀搅拌 30 min 后, 再滴加 0.8 mL 浓度为 25wt%~28wt% 的氨水, pH 调整至 8.5~9。溶液在此条件下搅拌 4 h 后进行离心处理, 经去离子水和乙醇清洗样品后, 65 °C 烘干得到反应前驱物。

取适量前驱物平铺在瓷舟内, 利用管式炉在 Ar 保护气氛下, 升温至 850 °C 并保温 2 h, 升温速率设置为 5 °C/min, 收集热处理产物得到 α -MoC_{1-x} 纳米晶富集碳球(α -MoC_{1-x}/CNS)。

1.2 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 复合隔膜的制备

将 α -MoC_{1-x}/CNS 与科琴黑(KB)按质量比 3:7 均匀混合, 所得混合粉体再与 PVDF 粘结剂按质量比 9:1 加入到 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 球磨 4 h 后得到均匀浆料。利用自动涂布机将一定体积的浆料均匀涂覆在 Celgard 2400(即 PP 电池隔膜)上, 调整刮刀厚度为 60 μ m。待所得 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 复合隔膜经 60 °C 真空干燥 12 h 后, 裁剪成直径为 18 mm 的圆片。经称量, 隔膜上修饰材料的载量为 0.25 mg/cm²。

1.3 C/S 正极的制备

将质量比 1:3 的科琴黑-硫粉体混合均匀后, 采用传统熔融法在 155 °C 下热处理 12 h。随后, 将上述混合粉末与导电炭黑(super P)、羟甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)按照质量比 8:1:0.5:0.5 分散在水溶剂中, 球磨 6 h 后得到 C/S 电极浆料。采用铝箔为集流体进行电极涂覆, 红外灯烘干电极表面溶剂后, 进一步在烘箱内 60 °C 真空干燥 12 h。将电极膜片裁剪为直径 12 mm 的 C/S 正极片留作备用。所得正极的载硫量为 1.5 mg/cm²。

1.4 材料测试及表征方法

通过扫描电子显微镜(SEM)及透射电子显微镜(TEM)分析所制备材料和隔膜的显微结构及元素分布。采用 X 射线衍射(XRD)分析仪对样品进行物相

表征。采用热重(TGA)分析仪测量 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 样品中碳的质量分数,测试温度区间为 50~800 °C,升温速率 10 °C/min。通过比表面积分析仪测得材料的比表面积和孔径分布。采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析材料内成键情况。用拉曼光谱分析仪(Thermo Fisher Scientific DXR)测得材料的 Raman 谱图,用接触角分析仪测得电解液对 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS-PP}$ 复合隔膜的浸润情况。

1.5 电池组装及电化学测试方法

制备的 C/S 电极和金属锂片分别为锂硫电池正极, α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS-PP}$ 复合隔膜或普通的商业聚丙烯(PP)隔膜 Celgard 2400 为电池隔膜组装 2320 型纽扣电池,使用的电解液为 1 mol/L 双三氟甲基磺酸亚胺锂(LiTFSI)和 0.1 mol/L LiNO_3 的 2,2,2-三氟乙烷/乙二醇二甲醚(DOL/DME, V/V=1/1)。电池组装在氩气气氛手套箱中进行,控制水、氧含量分别低于 10^{-6} 。每个纽扣电池中的电解液体积为 35 μL 。

使用 CT2001A(武汉 LAND)充放电仪对电池进行充放电测试,充放电电压区间为 1.8~2.8 V,测试温度为 25 °C。利用 Autolab 电化学工作站测试电池

的电化学交流阻抗谱,交流振幅为 10 mV,交流阻抗测试频率为 $10^{-1}\sim 10^6$ Hz;在 Solartron1287 仪器上测试样品的循环伏安曲线,扫描速率为 0.2 mV/s,电压测试范围为 1.8~2.8 V。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

图 1 是所合成的 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 及其前驱体的显微形貌。从图 1(a, d)中可知, α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 前驱体具有纳米或亚微米球形结构,直径约为 500 nm,球体表面覆盖了堆叠的片状结构。经高温热处理后,图 1(b~c, e)证明前驱体的球体结构保留完好,但尺寸略有减小,这是聚多巴胺的碳化热解所导致的。对 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 进行元素面扫描(图 1(f)),结果说明该材料中含有 Mo、C、O 元素,且三种元素分布均匀。TEM 照片(图 1(g))表明最终得到的 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 呈实心球体结构,从高倍率 TEM 照片(图 1(h~i))可知,球体表面的片层中含有大量尺寸小于 5 nm 的纳米晶。

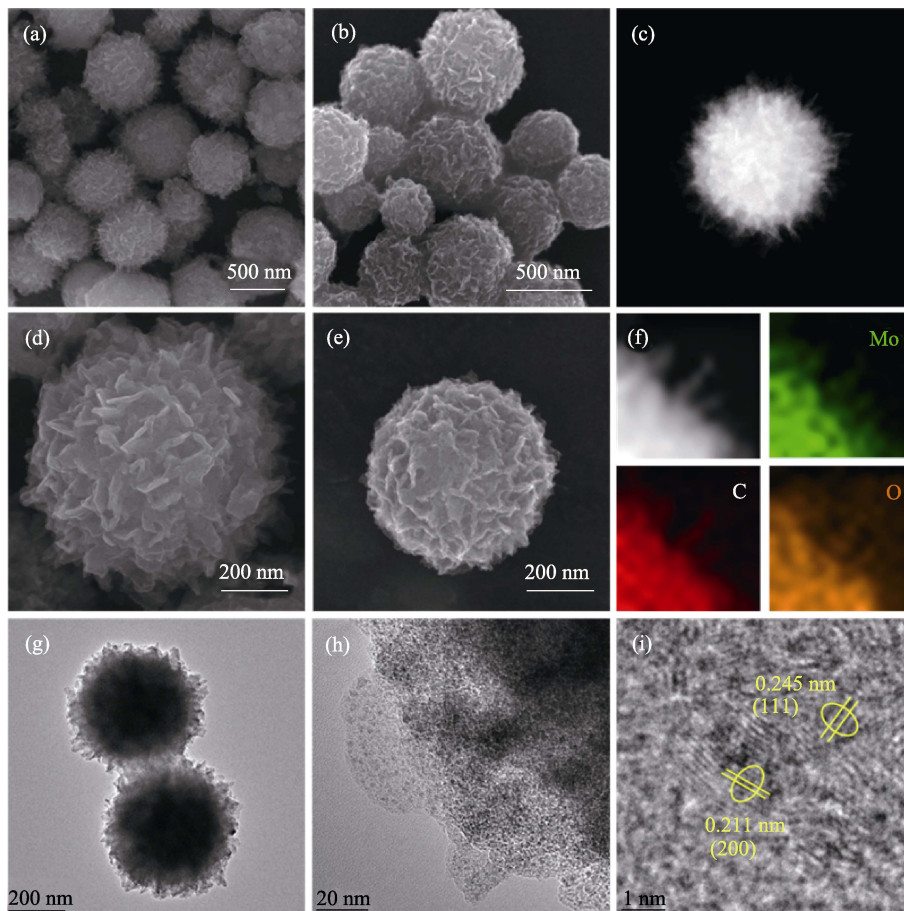


图 1 (a, d) α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 前驱体和(b~c, e) α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 的 SEM 照片;

(f) α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 的 Mo、C、O 元素分布图和(g~i)TEM 照片

Fig. 1 SEM images of (a, d) the precursor of the α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ composite and (b-c, e) the α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ composite; (f) Mo, C and O element mappings and (g-i) TEM images of the α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ composite

图 2(a)是 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 及其前驱体的 XRD 图谱。与标准 PDF 卡片对比, 位于 37.7° 、 42.2° 、 62.7° 和 75.2° 处的衍射峰分别对应于 α - MoC_{1-x} 的 (111)、(200)、(220)和(311)晶面(JCPDS: 01-0892868), 该结果说明观察到的球体表面片层中的纳米晶为 α - MoC_{1-x} ; 除此之外, 在 $2\theta=25^\circ$ 处的非晶包表明最终产物含有非晶态碳成分。如图 2(b)所示, 对 $\text{Mo}3d_{3/2}$ 和 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 的高倍率 XPS 图谱进行拟合分析发现, $\text{Mo}3d$ 由 Mo^{6+} 、 Mo^{4+} 和 Mo^{3+} 三种氧化态组成, 其中的 Mo^{4+} 和 Mo^{3+} 是来自 α - MoC_{1-x} ^[19], 而 Mo^{6+} 是来自 α - MoC_{1-x} 表面的 MoO_3 ^[20-21], 这一结果也与 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 材料的 EDS 结果相吻合。图 2(c)中 $\text{O}1s$ 的高倍率 XPS 图谱表明 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 材料中含有 C-O-C 和 Mo-O 形式的含氧官能团。

如图 2(d)所示, 根据氮气吸附-脱附等温曲线计算得出 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 复合材料的比表面积高达 $167.9 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径分布在 $20\sim 40 \text{ nm}$, 结合图 1 的 SEM 及 TEM 表征结果可知, 对于实心球体结构的 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$, 高比表面积主要来源于球体表面片状结构的堆叠。进一步对该材料进行 Raman 测试(图 2(e)), 位于 1350 和 1576 cm^{-1} 处的峰位分别对应还原氧化石墨的 D 带和 G 带的特征峰, 该结果说明制备的 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 材料中含有一定量的碳, 这与 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 的 XRD 图谱所得结论一致。在空气条件下对 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 样品进行热重测试, 从图 2(f)可以得出 α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 的含碳量大约为 42.3% , 证明制备的前驱体经热处理后的产物是 α - MoC_{1-x} 纳米晶与碳共同组成的复合材料, 且 α - MoC_{1-x} 包含于碳骨架中。

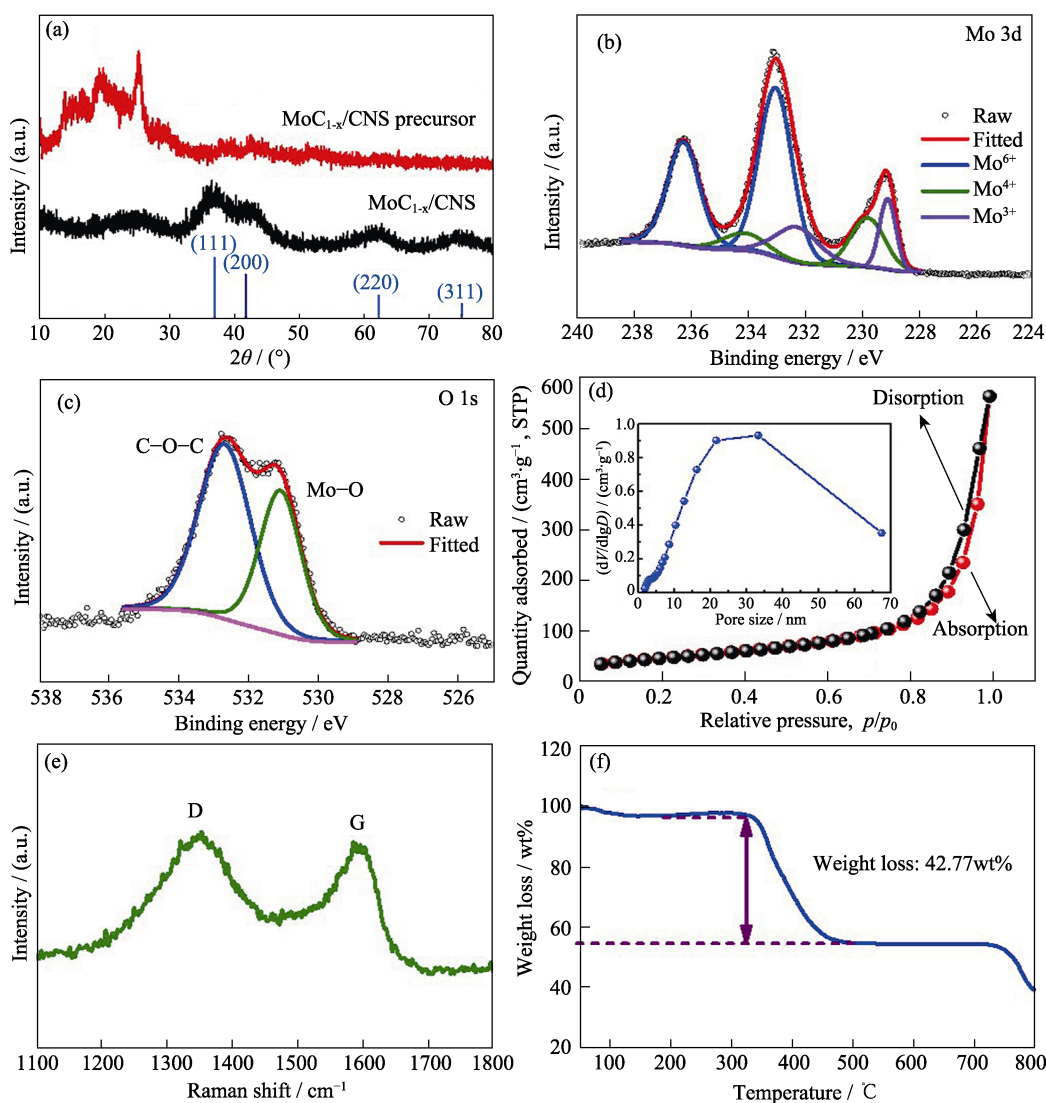


图 2 (a) α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 及其前驱体的 XRD 图谱; α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ 的(b)Mo 3d 和(c)O 1s XPS 图谱, (d)氮气吸附-脱附等温曲线 (插图为孔径分布图), (e)Raman 光谱和(f)在空气中的热重分析图

Fig. 2 (a) XRD patterns of the α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ composite and its precursor; (b) Mo 3d and (c) O 1s XPS spectra, (d) N₂ adsorption-desorption isotherm (inset: pore size distribution), (e) Raman spectrum, (f) TGA curve (under air flow) of the α - $\text{MoC}_{1-x}/\text{CNS}$ composite

利用浆料涂覆法将 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-KB 材料均匀修饰在商用 Celgard 2400 上, 烘干后得到图 3(a) 中所示的复合隔膜。未修饰的 Celgard 2400 的 SEM 照片(图 3(b))显示, 隔膜表面分布有大量孔洞。用于锂硫电池中时, 正极侧产生的多硫化锂会从这些孔洞中透过并到达负极与金属锂结合发生腐蚀反应。采用 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-KB 修饰层涂覆在隔膜单侧后, 隔膜表面的孔结构被覆盖, 从 C、O、Mo 各元素分布结果(图 3(g~i))可知, 制备的涂覆层各组分均匀, 厚度约为 $21.05\ \mu\text{m}$ 。图 3(e) 中的插图显示了 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-PP 复合隔膜经过折叠后, 涂层依然牢固地覆盖在隔膜表面, 未发生脱落, 说明所制备的隔膜具有较强的柔韧性。

为了比较未经修饰的普通 Celgard 隔膜和修饰后的 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-PP 复合隔膜对电解液的浸润程度, 分别测试了电解液对两种隔膜的接触角, 如图 3(c, f) 所示。普通 Celgard 2400 隔膜对电解液的接触角约为 22.1° , 而经改进修饰后的 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-PP 复合隔膜在滴加电解液后几乎能与电解液完全浸润, 此现象说明添加的 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS 涂覆层有助于提高电解液对隔膜的穿越渗透能力, 在充放电过程中, 可以加快锂硫电池中锂离子的传输速度。

2.2 电化学性能测试

图 4(a~b) 分别为电池使用 Celgard 2400 隔膜和改进的 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-PP 隔膜时的循环伏安曲线(CV)。由图可知, 两种电池的循环伏安曲线均显示出两个氧化峰和两个还原峰, 分别对应电池的充电过程和放电过程。从峰的位置可以判断, PP 隔膜上修饰 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-PP 材料后并不会影响锂硫电池的充放电电压平台, 另外, 采用 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-PP 复合隔膜的锂硫电池氧化还原峰的面积远大于组装采用 PP 隔膜的电池的峰面积, 这表明在普通隔膜表面修饰 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS 层会提高电池对活性物质的利用率, 进而增大电池的放电比容量。从图 4(c) 中可以看出, 由于 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS 修饰层覆盖了隔膜表面的微孔, 且修饰层的导电性得到改善, 从而使电池在各电流密度下的比容量均有提升。当电流密度为 $0.2C$ 、 $0.5C$ 、 $1C$ 、 $2C$ 、 $5C$ 时($1C=1675\ \text{mAh/g}$), 电池的放电比容量分别达到 1153.2 、 844.4 、 754.7 、 693.2 和 $588.5\ \text{mAh/g}$, 并且, 此时电池的库伦效率与空白样品相比表现出明显的提升, 这说明修饰层所产生的对多硫化锂的约束能够有效改善电池的倍率性能及穿梭效应。

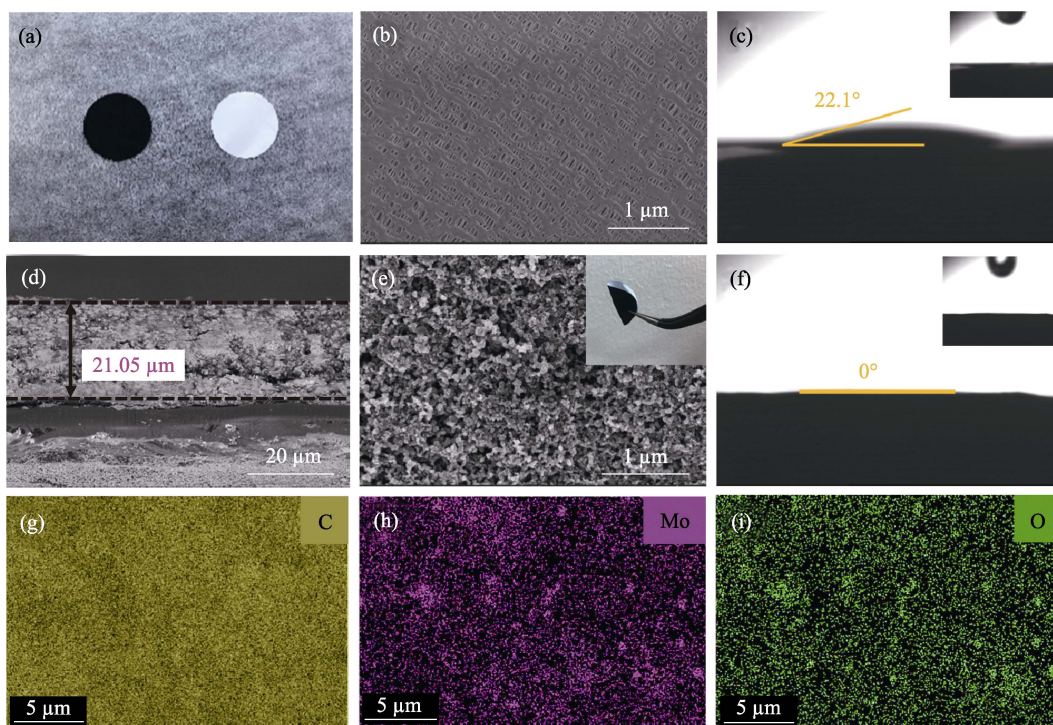


图 3 (a) $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-PP 的表面及背面两侧的照片; Celgard 2400 的(b)表面 SEM 照片, (c)电解液接触角测试; $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-PP 的(d)截面和(e)表面 SEM 照片(插图为 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-PP 折叠后的照片), (f)电解液接触角测试; (g~i)图(e)所对应的 C、O、Mo 元素分布图

Fig. 3 (a) Photograph of the synthesized $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-PP separator with positive and negative sides; (b) SEM image and (c) measurement of the electrolyte contact angle for Celgard 2400 separator; (d) Typical cross-sectional, (e) surface SEM images and (f) measurement of the electrolyte contact angle for $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ /CNS-PP separator; (g-i) Corresponding elemental mappings of C, O, Mo in (e)

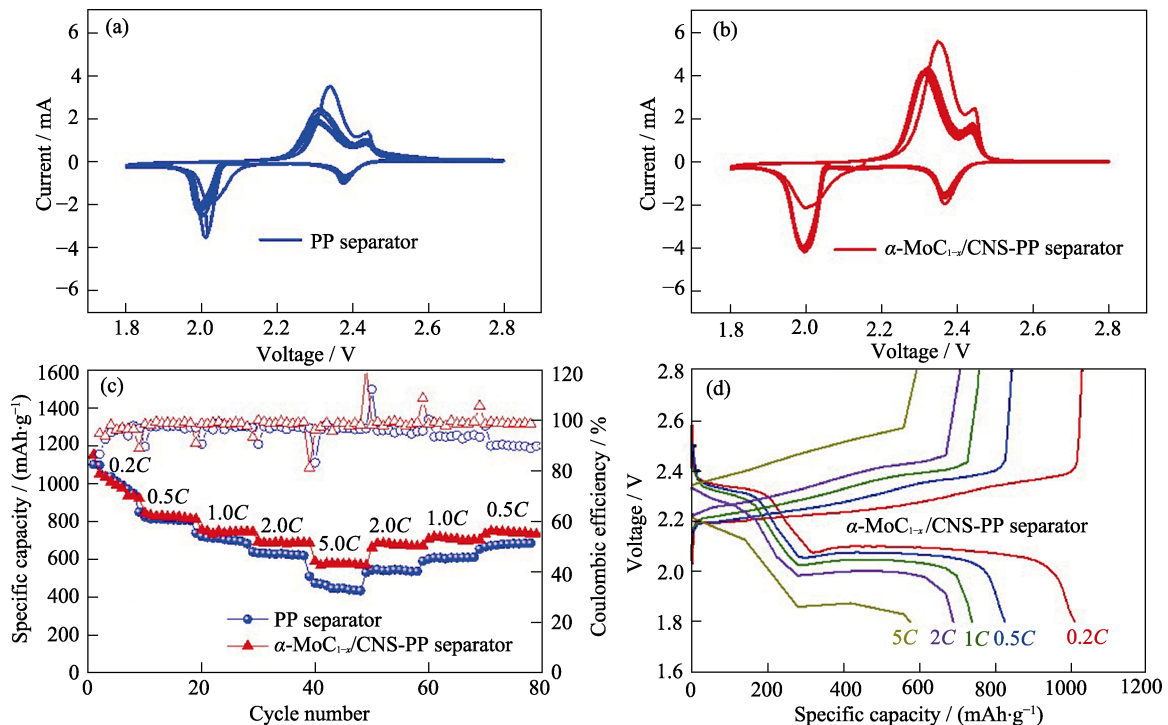


图 4 采用(a)Celgard 2400 和(b) α -MoC_{1-x}/CNS-PP 的锂硫电池的循环伏安曲线, (c)普通 Celgard 2400 和 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 的锂硫电池倍率性能, (d)不同电流密度下 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 的锂硫电池的充放电曲线
Fig. 4 Cyclic voltammograms of the Li-S battery with (a) Celgard 2400 separator and (b) α -MoC_{1-x}/CNS-PP separator; (c) Rate performances with different separators at various current densities; (d) Charge-discharge voltage profiles at various current densities of the Li-S battery with α -MoC_{1-x}/CNS-PP separator

图 5 为搭配 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 复合隔膜的锂硫电池在循环前后的阻抗图谱。电池循环前的阻抗图谱只存在一个半圆, 对应电池内部的电荷传输阻抗, 约为 40 Ω 。当经过 30 周循环后, 在电池保持充电态时测试其阻抗。从图中可以看出, 循环后的电池阻抗谱包括两个半圆, 低频区的半圆对应电池界面阻抗, 高频区的半圆对应电池传输阻抗。由图 5(a~b) 对比可得, 经过循环后, 由于电池内活性物质重新分布使得电池传输阻抗大幅度降低, 并且随着氧化还原反应的进行, 复合隔膜表面由于吸附了多硫化锂以及负极侧产生了相应的固体电解质界面(SEI)膜使得电池内形成了相应界面, 增加了电池的界面阻抗。图 6 所示为采用普通 PP 隔膜(Celgard 2400) 和 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 复合隔膜的电池循环稳定性测试结果。在 0.5C 条件下, 采用 PP 隔膜的电池经过 100 周循环后比容量大幅衰减, 从首周 1094 mAh/g 的放电比容量衰减至 332.4 mAh/g, 库伦效率低于 95%, 并呈逐渐下降趋势。这说明普通隔膜对阻挡多硫化锂向锂负极迁移的能力有限, 随着正极侧累积的多硫离子浓度不断增加, 锂硫电池内部的“穿梭现象”也趋于明显, 最终造成电池放电比容量低, 循环稳定性差, 库伦效率低等现象。而在采用 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 复合隔膜的锂硫电池中, 电池的

首周放电比容量明显提升至 1129.7 mAh/g, 说明 α -MoC_{1-x}/CNS 修饰层的导电性较好, 经过 100 周充放电循环后, 电池仍具有 855.5 mAh/g 的放电比容量。在此循环过程中, 电池容量在前几周衰减后逐渐保持稳定, 库伦效率也始终大于 98%, 说明修饰 α -MoC_{1-x}/CNS 材料的 PP 隔膜能有效阻挡电化学过程中多硫化锂的“穿梭现象”, 使得在正极侧电解液中溶解的多硫化锂能继续得到有效利用。当提高电流密度至 1C 时, 未修饰的 PP 隔膜和 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 复合隔膜电池的初始放电比容量分别是 876.8 和 919.1 mAh/g, 但在 200 周充放电后, 采用普通 PP 隔膜的电池只剩下 290 mAh/g 的电池容量, 而 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 复合隔膜电池的放电比容量却能达到 573.4 mAh/g, 表明所制备的 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 复合隔膜在大电流密度下依然能够保持较优越的循环稳定性。

随后测试了采用普通 PP 隔膜和修饰后的 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 复合隔膜的电池自放电性能, 如图 7 所示。设置电池在经历 20 次充放电循环后放电至 2.1 V, 此时电池内部正极侧的多硫化锂浓度最高, 在此条件下静置 48 h 后进行正常充放电操作。从图 7(a) 中的电池第 20 周放电曲线可以看出, 采用 α -MoC_{1-x}/CNS-PP 复合隔膜的电池的放电电压平台

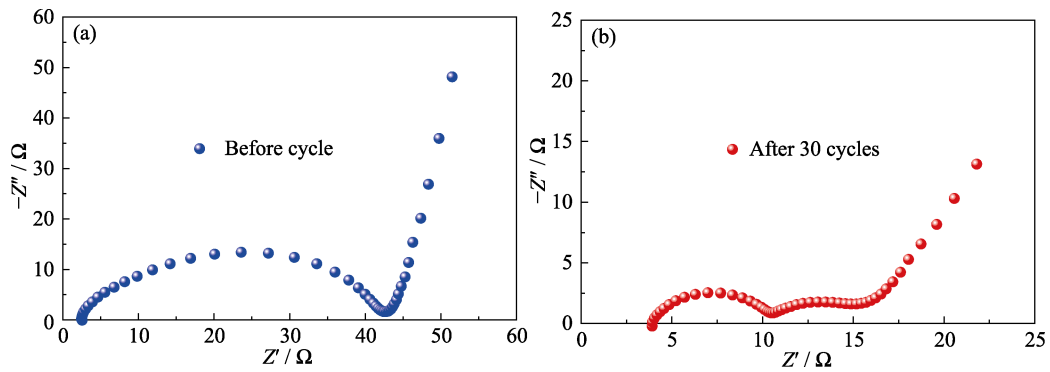


图 5 采用 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\text{CNS-PP}$ 的锂硫电池在(a)循环前和(b)循环 30 周后的阻抗图谱

Fig. 5 Electrochemical impedance plots of Li-S battery with $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\text{CNS-PP}$ separator (a) before and (b) after 30 cycles

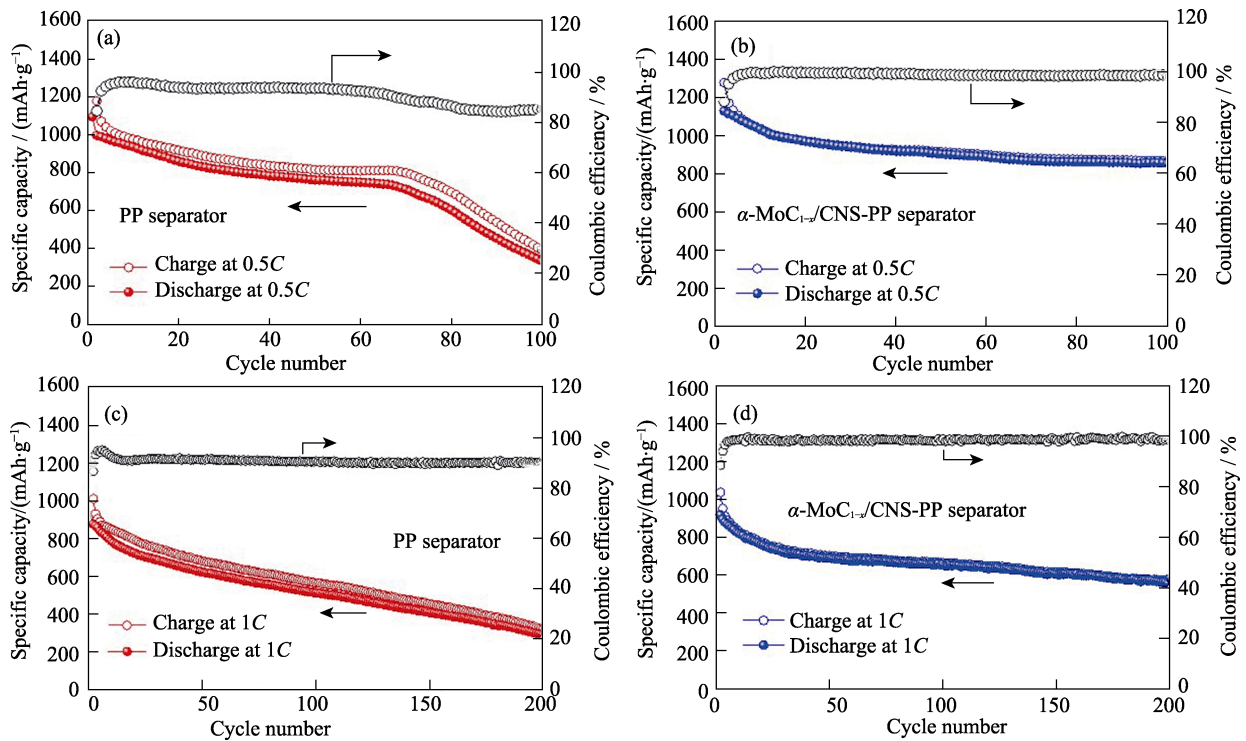


图 6 采用(a, c)Celgard 2400 和(b, d) $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\text{CNS-PP}$ 的锂硫电池在(a-b)0.5C 和(c-d)1C 电流密度下的循环性能

Fig. 6 Cycling performance of the Li-S battery with (a, c) Celgard 2400 separator and

(b, d) $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\text{CNS-PP}$ separator at (a-b) 0.5C and (c-d) 1C rates

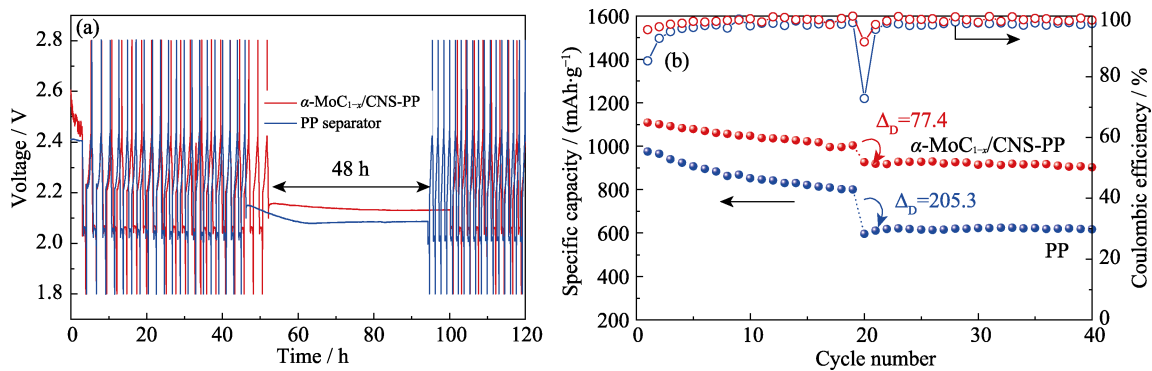


图 7 采用 Celgard 2400 和 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\text{CNS-PP}$ 的电池的自放电测试

Fig. 7 Self-discharge tests for lithium sulfur batteries with Celgard 2400 separator or $\alpha\text{-MoC}_{1-x}/\text{CNS-PP}$ separator

(a) Discharge-charge profiles within 120 h; (b) Corresponding cycling performance

在静置时发生小幅度下降, 说明电池内部有自放电反应发生, 造成放电曲线下降, 但该曲线下降幅度小, 总体来看电压平台依然相对较平稳。对比使用普通 PP 隔膜的锂硫电池, 由于单层聚丙烯隔膜表面有大量的微孔结构, 对多硫离子没有丝毫阻挡吸附作用, 所以在浓度梯度的牵引下, 多硫化锂会向锂负极迁移扩散进而产生内部微短路现象, 导致电池在静置时的电压不断降低。另外, 采用 α - MoC_{1-x} /CNS-PP 复合隔膜的电池在第 19 周的放电比容量为 1003.1 mAh/g, 经过 48 h 静置后, 电池在第 20 周放电比容量为 925.7 mAh/g, 损失的放电比容量 $\Delta_D=77.4$ mAh/g, 计算得损失率为 7.7%, 此时电池的库伦效率为 91.45%; 而采用未修饰 PP 隔膜的锂硫电池在第 19 周放电比容量为 800.2 mAh/g, 但第 20 周容量已衰减至 549.9 mAh/g, 损失的放电比容量 $\Delta_D=205.3$ mAh/g, 此时损失率高达 31.27%, 且库伦效率只有 72.8%。这一对比说明当采用普通 PP 隔膜搭配传统硫碳正极时, 锂硫电池内部自放电现象非常明显, 而采用所制备的 α - MoC_{1-x} /CNS-PP 复合隔膜后, 锂硫电池自放电现象得到了有效抑制, α - MoC_{1-x} /CNS 修饰层充分发挥了对多硫离子的约束作用, 有效减缓了多硫化锂向负极侧扩散, 进而使电化学性能得到显著提高。

2.3 机理研究

取一定质量的 α - MoC_{1-x} /CNS 材料与 Li_2S_6 溶液混合, 将 α - MoC_{1-x} /CNS 接触 Li_2S_6 溶液前后的样品进行 XPS 测试, 如图 8 所示。因为配置 Li_2S_6 溶液中存在 DOL、DME、LiTFSI 等物质, 因此接触 Li_2S_6 溶液后的样品增加了 F1s 等特征峰位, 但 O1s、N1s、C1s、Mo3d 的特征峰位依然保持不变。分析 Mo3d 的峰位可知, α - MoC_{1-x} /CNS 材料接触 Li_2S_6 溶液后, α - MoC_{1-x} /CNS- Li_2S_6 中依然存在 Mo^{6+} 和 Mo^{4+} , 但位于 228.6 eV 处产生了新的 Mo-S 键的特征峰, 与该结果类似的现象也曾被 Zhou 等^[22]报道, 说明所制备的 α - MoC_{1-x} /CNS 材料在与 Li_2S_6 溶液接触后会产生相应的化学键合作用。进一步拟合分析 S 2p 的 X 射线光电子能谱, 发现当 α - MoC_{1-x} /CNS 与 Li_2S_6 溶液接触时不仅会产生 Mo-S 键, 还会产生硫代和连多硫酸根产物^[23], 这样的转换作用使多硫离子能够稳定地束缚在 α - MoC_{1-x} /CNS 表面, 进而使穿梭作用得到有效控制。

3 结论

利用自组装及热处理方法制备了 α - MoC_{1-x} 纳米晶富集的纳米碳球材料(α - MoC_{1-x} /CNS), 将其应用

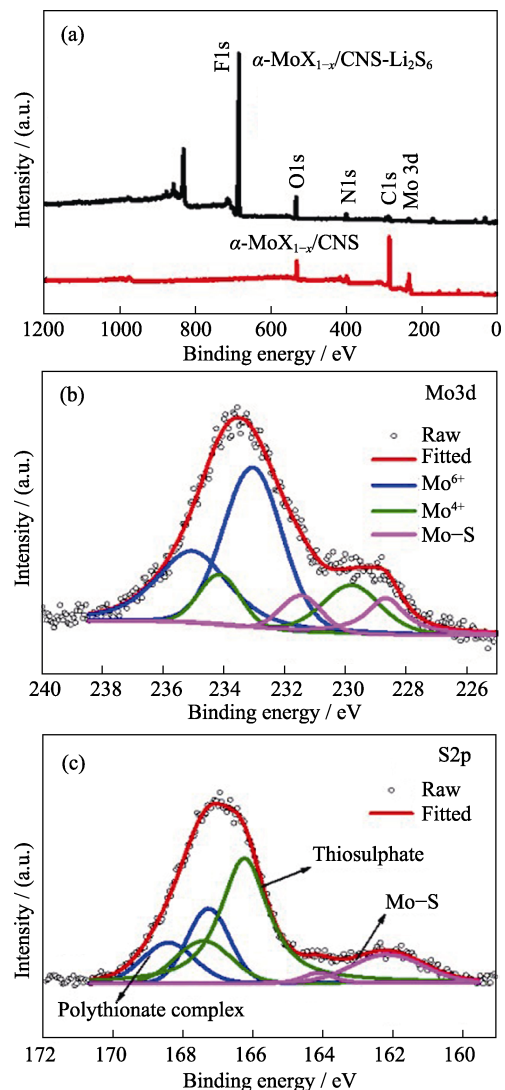


图 8 (a) α - MoC_{1-x} /CNS 与 α - MoC_{1-x} /CNS- Li_2S_6 的 XPS 图谱; α - MoC_{1-x} /CNS- Li_2S_6 的 (b)Mo3d 和 (c)S2p XPS 图谱
Fig. 8 (a) XPS survey spectra of α - MoC_{1-x} /CNS and α - MoC_{1-x} /CNS- Li_2S_6 ; (b) Mo3d and (c) S2p XPS core level spectra of α - MoC_{1-x} /CNS- Li_2S_6

于商用电池隔膜的界面修饰。经电化学性能测试, 在 0.5C 电流密度下, 采用 α - MoC_{1-x} /CNS-PP 复合隔膜的锂硫电池在 100 周充放电循环后, 电池的放电比容量为 855.5 mAh/g; 当提高电流密度至 1C 时, 经过 200 周循环后的电池放电比容量依然可达到 573.4 mAh/g, 且与普通未修饰的聚丙烯隔膜相比, 采用 α - MoC_{1-x} /CNS-PP 隔膜的锂硫电池的倍率性能和自放电现象均得到明显改善, 自放电测试中, 经过 48 h 静置后的电池容量损失率仅为 7.7%。机理分析表明, α - MoC_{1-x} /CNS 修饰层具有物理阻挡层的作用, 使正极侧的多硫化锂无法自由迁移至负极, 从而减少了由穿梭效应所带来的活性物质损失。并且, 当 α - MoC_{1-x} /CNS 与多硫化锂接触后会产生 Mo-S 的键合作用以及硫代和连多硫酸根产物, 进

而将多硫离子约束至正极,并对多硫化锂的穿梭效应起到更有效的抑制作用。

参考文献:

- [1] BERG E J, VILLEVIEILLE C, STREICH D, *et al.* Rechargeable batteries: grasping for the limits of chemistry. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162(14)**: A2468–A2475.
- [2] MANTHIRAM A, FU Y Z, CHUNG S H, *et al.* Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chem. Rev.*, 2014, **114(23)**: 11751–11787.
- [3] AO X, WU W X, WU T, *et al.* Operating temperature on cathode material and electrochemical performance of Na-NiCl₂ batteries. *J. Inorg. Mater.*, 2017, **32(12)**: 1243–1249.
- [4] YIN Y X, XIN S, GUO Y G, *et al.* Lithium-sulfur batteries: electrochemistry, materials, and prospects. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52(50)**: 13186–13200.
- [5] WANG Y H, JIN J, GUO Z S, *et al.* Direct view for the deformation evolution of sulfur electrode during Li-S battery cycling. *J. Inorg. Mater.*, 2017, **32(3)**: 247–251.
- [6] HASSOUN J, SCROSATI B. A high-performance polymer tin sulfur lithium ion battery. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49(13)**: 2371–2374.
- [7] LIN Z, LIU Z C, DUDNEY N J, *et al.* Lithium superionic sulfide cathode for all-solid lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2013, **7(3)**: 2829–2833.
- [8] KIM J W, OCON J D, PARK D W, *et al.* Functionalized graphene-based cathode for highly reversible lithium-sulfur batteries. *ChemSusChem*, 2014, **7(5)**: 1265–1273.
- [9] DIAO Y, XIE K, HONG X B, *et al.* Analysis of the sulfur cathode capacity fading mechanism and review of the latest development for Li-S battery. *Acta Chim. Sin.*, 2013, **71(4)**: 508–518.
- [10] MIKHAYLIK Y V, AKRIDGE J R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151(11)**: A1969–A1976.
- [11] JI X L, NAZAR L F. Advances in Li-S batteries. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20(44)**: 9821–9826.
- [12] XU G Y, DING B, PAN J, *et al.* High performance lithium-sulfur batteries: advances and challenges. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(32)**: 12662–12676.
- [13] SU Y S, MANTHIRAM A. Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer. *Nat. Commun.*, 2012, **3**: 1166.
- [14] ZU C X, SU Y S, FU Y Z, *et al.* Improved lithium-sulfur cells with a treated carbon paper interlayer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15(7)**: 2291–2297.
- [15] XIAO Z B, YANG Z, WANG L, *et al.* A lightweight TiO₂/graphene interlayer, applied as a highly effective polysulfide absorbent for fast, long-life lithium-sulfur batteries. *Adv. Mater.*, 2015, **27(18)**: 2891–2898.
- [16] ZHOU W D, XIAO X C, CAI M, *et al.* Polydopamine-coated, nitrogen-doped, hollow carbon sulfur double-layered core-shell structure for improving lithium sulfur batteries. *Nano Lett.*, 2014, **14(9)**: 5250–5256.
- [17] FU Y Z, MANTHIRAM A. Orthorhombic bipyramidal sulfur coated with polypyrrole nanolayers as a cathode material for lithium-sulfur batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116(16)**: 8910–8915.
- [18] MA G Q, WEN Z Y, JIN J, *et al.* Enhanced cycle performance of Li-S battery with a polypyrrole functional interlayer. *J. Power Sources*, 2014, **267**: 542–546.
- [19] XING Y, YANG Y, CHEN R J, *et al.* Strongly coupled carbon nanosheets/molybdenum carbide nanocluster hollow nanospheres for high-performance aprotic Li-O₂ battery. *Small*, 2018, **14(19)**: 1704366.
- [20] WANG C L, SUN L S, ZHANG F F, *et al.* Formation of Mo-polydopamine hollow spheres and their conversions to MoO₂/C and Mo₂C/C for efficient electrochemical energy storage and catalyst. *Small*, 2017, **13(32)**: 1701246.
- [21] ZHANG S P, WANG G, JIN J, *et al.* Self-catalyzed decomposition of discharge products on the oxygen vacancy sites of MoO₃ nanosheets for low-overpotential Li-O₂ batteries. *Nano Energy*, 2017, **36**: 186–196.
- [22] ZHOU F, LI Z, LUO X, *et al.* Low cost metal carbide nanocrystals as binding and electrocatalytic sites for high performance Li-S batteries. *Nano Lett.*, 2018, **18(2)**: 1035–1043.
- [23] NI L B, ZHAO G J, YANG G, *et al.* Dual core-shell-structured S@C@MnO₂ nanocomposite for highly stable lithium-sulfur batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9(40)**: 34793–34803.