

SnS₂/ZIF-8 衍生二维多孔氮掺杂碳纳米片 复合材料的锂硫电池性能研究

王新玲¹, 周娜¹, 田亚文¹, 周明冉¹,
韩静茹¹, 申远升¹, 胡执一^{1,2}, 李昱^{1,2}

(武汉理工大学 1. 材料复合新技术国家重点实验室; 2. 纳微结构研究中心, 武汉 430070)

摘要: 锂硫电池(LSBs)因能量密度高、原料储量丰富、环境友好等优点引起了广泛关注。然而, 多硫化物的穿梭效应、反应过程中较大的体积膨胀以及硫较差的电子电导率等缺点极大地限制了其发展。本研究设计了一种 SnS₂ 纳米颗粒与 ZIF-8 衍生的花状二维多孔碳纳米片/硫复合材料(ZCN-SnS₂-S), 并研究了其作为锂硫电池正极的电化学性能。其独特的二维花状多孔结构不仅有效缓解了反应过程中的体积膨胀, 而且为 Li⁺和电子的传输提供了快速通道, 杂原子 N 也促进了对多硫化物的吸附作用。并且负载的极性 SnS₂ 纳米颗粒极大地增强了对多硫化物的吸附, 从而使 ZCN-SnS₂-S 复合材料表现出优异的电化学性能。在 0.2C(1C=1675 mA·g⁻¹)电流密度下, ZCN-SnS₂-S 电极循环 100 次后仍能保持 948 mAh·g⁻¹ 的高可逆比容量, 容量保持率为 83.7%。即使在 2C 的高电流密度下循环 300 圈, ZCN-SnS₂-S 电极仍具有 546 mAh·g⁻¹ 的可逆比容量。

关键词: 锂硫电池; 二维多孔氮掺杂碳纳米片; SnS₂; 多硫化物; 穿梭效应

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

SnS₂/ZIF-8 Derived Two-dimensional Porous Nitrogen-doped Carbon Nanosheets for Lithium-sulfur Batteries

WANG Xinling¹, ZHOU Na¹, TIAN Yawen¹, ZHOU Mingran¹,
HAN Jingru¹, SHEN Yuansheng¹, HU Zhiyi^{1,2}, LI Yu^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Nanostructure Research Centre (NRC), Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Lithium-sulfur batteries (LSBs) have attracted wide attention due to their high energy density, abundant raw material reserves and environmental friendliness. However, the shuttle effect of polysulfides, the large volume expansion during the reaction, and the poor electron conductivity of sulfur greatly limit their practical development. In this work, a ZIF-8 derived flower-like two-dimensional (2D) porous carbon nanosheet/sulfur composite (ZCN-SnS₂-S) combined with SnS₂ nanoparticles is designed as the cathode for LSBs. The unique 2D flower-shaped porous structure not only effectively alleviates the volume expansion during the reaction process, but also provides a fast channel for Li⁺ and electron transport. The presence of heteroatom N further promotes the adsorption of polysulfide. In particular,

收稿日期: 2022-12-07; 收到修改稿日期: 2023-03-27; 网络出版日期: 2023-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(U22B6011, 22275142, 52103285); 111 引智计划(B20002); 湖北省自然科学基金(2020CFB416); National Natural Science Foundation of China (U22B6011, 22275142, 52103285); The 111 National Project (B20002); Natural Science Foundation of Hubei Province (2020CFB416)

作者简介: 王新玲(1997-), 女, 硕士研究生. E-mail: wangxinling_whut@163.com

WANG Xinling (1997-), female, Master candidate. E-mail: wangxinling_whut@163.com

通信作者: 李昱, 教授. E-mail: yu.li@whut.edu.cn

LI Yu, professor. E-mail: yu.li@whut.edu.cn

the polar SnS₂ enhances the chemical adsorption on polysulfides, resulting in excellent electrochemical performance. The ZCN-SnS₂-S electrode exhibits high reversible specific capacity of 948 mAh·g⁻¹ after 100 cycles at 0.2C (1C=1675 mA·g⁻¹), demonstrating the capacity retention rate of 83.7%. Even at a high current density of 2C for 300 cycles, it still has a reversible specific capacity of 546 mAh·g⁻¹.

Key words: lithium-sulfur battery; 2D porous nitrogen-doped carbon nanosheet; SnS₂; polysulfide; shuttle effect

随着便携式电子设备和电动汽车的发展, 传统的锂离子电池已不能满足人们的生活需要, 亟需开发具有高能量密度的新型可充电电池^[1-2]。LSBs 具有较高的理论比容量(1675 mAh·g⁻¹)、较低的生产成本、来源广泛且环境友好等优点, 在储能设备市场竞争中具有良好的前景^[3-5]。然而, 锂硫电池的商业化进程仍然受到一些固有问题的阻碍。首先, 锂硫电池在充放电过程中发生固-液-固多步反应, 可溶性多硫化物的“穿梭效应”造成容量快速衰减^[6-7]; 其次, S 和 Li₂S 的电子电导率较低, 导致电池的化学反应活性较低^[8-9]; 最后, S 与 Li₂S 密度相差较大, 导致电池在放电过程中发生近 80%的体积膨胀, 从而破坏硫正极材料的结构, 造成容量快速损失^[10-11]。

为了解决上述问题, 研究人员采用了许多方法和策略, 例如隔膜改性^[12-13]、电解质添加剂^[14-15]以及设计合适的 S 宿主材料等^[16-18]。其中非极性碳材料(如石墨烯^[19-20]、中空碳球^[21-23]、碳纳米管^[24-25]、碳纳米片^[26]和碳纳米纤维^[27-28])具有优异的导电性及对多硫化物的物理吸附特性, 受到了广泛关注。金属有机骨架(MOFs)衍生的碳材料具有丰富可调整的多孔结构和独特的原位杂原子掺杂等优点, 能通过物理限域和化学吸附的双重作用来限制多硫化物, 在锂硫电池中表现出优异的性能^[29-30]。然而, 仅靠杂原子掺杂的多孔碳材料依然无法完全限制多硫化物的穿梭效应, 为此研究人员提出将金属化合物作为极性吸附材料与碳材料复合, 既增强对多硫化物的吸附作用, 也可增强电极导电性, 提高材料的化学反应动力学^[31-34]。在这些极性金属化合物中, SnS₂ 与多硫化物有很高的结合能力, 在充放电过程中可以有效地吸附多硫化物, 从而提高锂硫电池的电化学性能^[35-37]。

基于此, 本研究通过水热反应将 SnS₂ 纳米颗粒与 ZIF-8 衍生的花状二维多孔氮掺杂碳纳米片(ZCN-SnS₂)复合, 并将其作为硫宿主材料应用于锂硫电池正极。该二维多孔碳纳米片中独特的等级孔结构可有效缓解反应过程中产生的体积膨胀, 并通过物理限域作用限制多硫化物的“穿梭效应”^[38-39]。同时原位氮掺杂也有助于捕获多硫化物, 加速 Li₂S 转化^[40-42]。特别地, 小尺寸 SnS₂ 纳米颗粒不仅增强了对多硫化物的吸附作用, 而且增加了 S 的电子电

导率^[43]。该二维多孔碳纳米片的物理限域、杂原子掺杂的化学吸附以及 SnS₂ 的极性化学吸附对多硫化物产生了物理-化学多重作用, 为缓解锂硫电池现有难题提供了一个有效的解决途径。

1 实验方法

1.1 样品的制备

ZCN 的制备: 将 1.32 g 六水合硝酸锌溶解在 360 mL 去离子水中、3.92 g 2-甲基咪唑同样溶解在去离子水中, 各自搅拌 30 min 后混合均匀。室温下搅拌 24 h 后抽滤、干燥, 然后将得到的 ZIF-8 白色粉末, 在氩气氛围下以 2 °C/min 的速率升温到 900 °C 并保温 2 h, 再用盐酸清洗并干燥。

ZCN-SnS₂ 的制备: 在 30 mL 去离子水中加入 0.25 g 五水合四氯化锡和 0.5 g 硫代乙酰胺(TAA), 搅拌均匀后加入 50 mg ZCN。超声 10 min 后倒入水热釜, 然后在 180 °C 的烘箱中反应 12 h, 冷却至室温, 进行抽滤、干燥。纯 SnS₂ 样品的制备过程与上述步骤类似, 只是不加入 ZCN。

ZCN-SnS₂-S 的制备: 利用熔融扩散法, ZCN-SnS₂ 样品与硫粉以质量比 3 : 7 混合并充分研磨 30 min 后, 被置于干燥的反应釜内衬中在 155 °C 下加热 12 h, 冷却后收集产物。ZCN-S 和 SnS₂-S 的制备与上述步骤类似。

1.2 电化学性能测试

使用传统的涂覆法制备正极材料: 首先按质量比 8 : 1 : 1 称取 ZCN-SnS₂-S、导电碳及聚偏氟乙烯(PVDF), 并在研钵中加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合均匀制成黏稠的浆料, 随后将浆料涂覆在铝箔集流体上, 在 60 °C 下真空干燥 12 h 得到电极片, 单个电极片的活性物质面载量大约为 2.0 mg·cm⁻², 测试所得容量是基于纯硫的理论比容量。在充满氩气(O₂ 和 H₂O 含量均低 0.1 μL/L)的手套箱中组装纽扣电池(CR2500)。纽扣电池由正极材料、隔膜(Celgard2500)、电解液为 1.0 mol·L⁻¹ 双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)和质量分数 1.0% LiNO₃ 的乙二醇二甲醚(DME)/二氧戊环(DOL)溶液(体积比 1 : 1)及锂片组成, 电池的电解液与硫的用量比(E/S)为

$15 \mu\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。纽扣电池在手套箱内放置 12 h 后, 进行电化学性能测试。充放电电压在 1.4~2.8 V, 所有电化学性能测试均在 25 °C 的恒温环境中进行。

1.3 可视化吸附实验

称取摩尔比为 1 : 5 的 Li_2S 粉末和升华硫, 将其加入体积比为 1 : 1 的 DOL 和 DME 溶液中, 在 65 °C 下加热搅拌至完全溶解, 得到 Li_2S_6 溶液。

在充满氩气的手套箱里称取相同质量的 ZCN- SnS_2 、ZCN 和 SnS_2 样品, 分别加入装有 3 mL 的 Li_2S_6 溶液的玻璃瓶中, 密封后静置。

2 结果与讨论

图 1(a)展示了纳米花状 ZCN- SnS_2 复合材料的合成过程。首先将六水合硝酸锌和 2-甲基咪唑在水溶液中混合反应 24 h 得到花状 ZIF-8 前驱体, 然后经过高温热解以及酸处理得到 ZIF-8 衍生花状二维多孔氮掺杂碳纳米片(ZCN), 最后将合成的 ZCN 加入含有五水合四氯化锡和 TAA 的溶液中进行水热反应得到 SnS_2 复合 ZIF-8 衍生花状二维多孔碳纳米片(ZCN- SnS_2)的硫宿主材料。图 S1 为 ZCN- SnS_2 复合材料在空气气氛下升温到 800 °C 的热重测试结果, 室温升温到 800 °C 的失重率为 33.73%。在升温过程中, 样品的初始失重是由于材料中吸附水与结

构水被去除; 350~550 °C 的质量损失来自炭物质燃烧, 剩余的二硫化锡在 600 °C 左右分解生成二氧化锡, 而二氧化锡的分解温度高于 1100 °C, 即剩余的 66.27% 为二氧化锡的重量。根据热重测试使用的样品质量(8.48 mg), 计算得到 ZCN- SnS_2 复合材料中 SnS_2 的质量分数为 80.3%^[44]。

2.1 材料的形貌与结构

如图 1(b,e)中扫描电子显微镜(SEM)照片所示, 合成的 ZIF-8 为纳米片构成的花状结构, 厚度在 100 nm 左右。碳化后形成的 ZCN(图 1(c,f))保持了原来的二维层状结构, 但厚度变薄, 约为 60~70 nm。图 S2(a,b)展示了复合 SnS_2 纳米颗粒后的状态, 可以看到 ZCN- SnS_2 为有规律、有层次的片状组成的花瓣状结构, 在高倍显微镜下可以观察到结构内部均匀地分散着微小的 SnS_2 纳米颗粒, 尺寸在 20~30 nm 之间(图 1(d,g))。相比之下, 纯 SnS_2 为片状形态(图 S2(c,d)), 尺寸在 50~150 nm 之间, 没有明显的规律性。

使用全自动 BET 比表面积测试仪(BET)来探究材料的孔结构, 如图 2(a)所示, ZCN 的 N_2 吸附-脱附曲线具有典型的 I 型和 IV 型特征, 比表面积为 $705.7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 2(b)给出了相应的孔径分布, 孔尺寸分别集中分布在 0.4 和 3.9 nm, 证实 ZCN 具有微孔-介孔的等级孔结构。

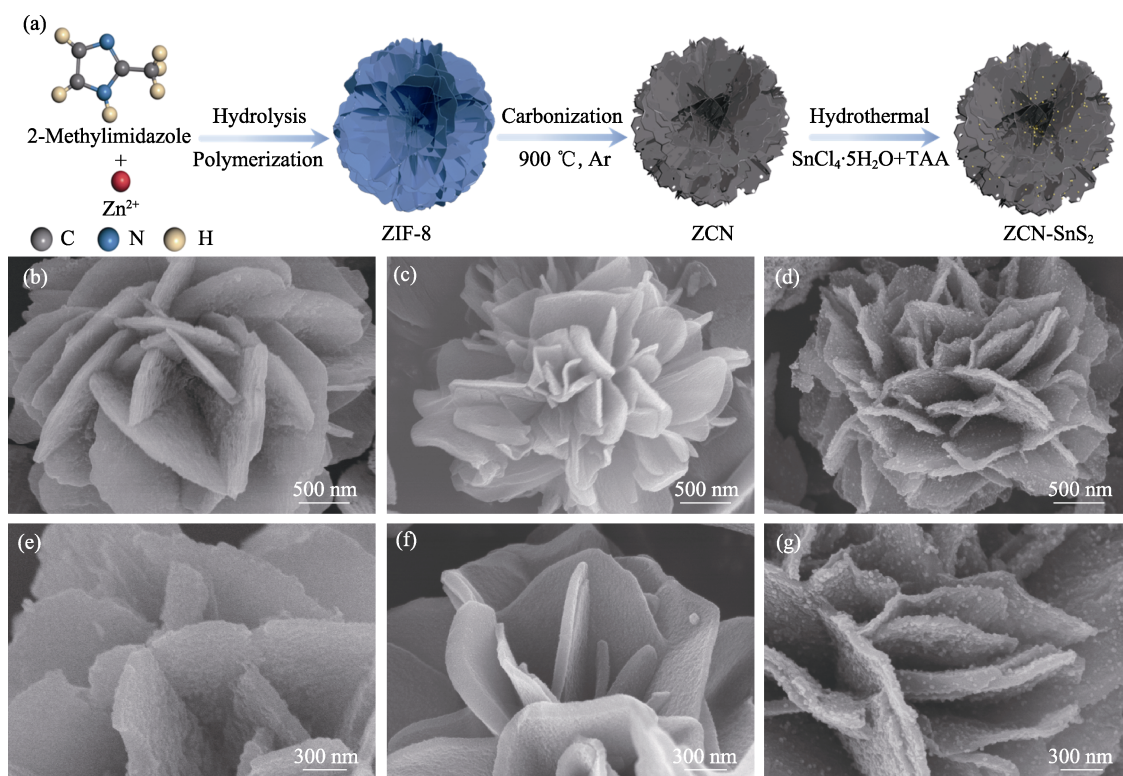


图 1 (a)ZCN- SnS_2 复合材料合成示意图; (b, e)ZIF-8、(c, f)ZCN 和(d, g)ZCN- SnS_2 的 FESEM 照片

Fig. 1 (a) Schematics of synthetic process of ZCN- SnS_2 , and FESEM images of (b, e) ZIF-8, (c, f) ZCN and (d, g) ZCN- SnS_2
Colorful figures are available on website

图 2(c)为 ZCN、SnS₂、ZCN-SnS₂ 的 X 射线衍射(XRD)图谱, 其中 ZCN 未发现明显的衍射峰, 表明制备的碳纳米片具有无定型结构。对比 ZCN-SnS₂ 和纯 SnS₂ 的 XRD 图谱, ZCN-SnS₂ 中的 SnS₂ 衍射峰较宽且峰强较低, 表明碳材料抑制了 SnS₂ 生长, 使其尺寸更小^[36], 这与 SEM 的观察结果一致。

为了进一步探究碳材料的结构特性, 图 2(d)给出了 ZCN 的拉曼光谱图。D 波段(1334 cm⁻¹ 代表碳材料的缺陷结构)和 G 波段(1565 cm⁻¹ 代表碳材料的石墨化程度)的强度之比 I_D/I_G 为 1.18, 表明碳材料的缺陷程度较高, 这是因为 ZIF-8 在热解过程中原位掺杂氮原子形成的缺陷。图 S3 是 ZCN-SnS₂ 复合材料和 SnS₂ 材料的拉曼(Raman)谱图, 从图中可以看出 SnS₂ 材料在 310 cm⁻¹ 处有一个峰, 该峰也出现在 ZCN-SnS₂ 复合材料中, 这证实了 SnS₂ 与 ZCN 碳载体成功复合^[45]。

采用透射电子显微镜进一步表征 ZCN-SnS₂ 复合材料的微观结构。图 3(a)为 ZCN-SnS₂ 的高分辨率透射电子显微(HRTEM)照片, 可以发现明显的晶格条纹(白色圈所示)。放大的 HRTEM 照片(图 3(a) 右上角插图)中晶格间距为 0.32 nm, 对应于 SnS₂ 的 (100)晶面。对应的快速傅里叶变换(FFT)图像(图 3(a) 左下角插图)显示其归属于 SnS₂ 的(110)和(101)晶面, 说明 SnS₂ 纳米颗粒成功负载在 ZCN 二维纳米片上,

这与 XRD 结果以及整个区域的选区电子衍射(SAED)结果(图 3(b))相符。图 3(c)显示了 ZCN-SnS₂ 的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)照片, 相应的能量色散 X 射线(EDX)谱图(图 3(d~g))显示 C、N、Sn、S 元素分布均匀。作为对比, 图 S4(a, b)给出了纯 SnS₂ 的 HAADF-STEM 和 HRTEM 照片, 证实纯 SnS₂ 呈二维纳米片形态。

此外, 不同于 ZCN-SnS₂ 暴露的(110)和(101)晶面, SnS₂ 纳米片最大程度地暴露了(001)晶面, 这是由于碳材料抑制了 SnS₂ 纳米片沿(001)晶面生长, 从而转化为 SnS₂ 纳米颗粒。

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)研究 ZCN-SnS₂ 复合材料的元素组成和化学状态。如图 4(a)所示, ZCN-SnS₂ 复合材料的 C1s XPS 谱图可拟合为三个峰, 分别对应于 284.6 eV 处的 C=C, 285.8 eV 处的 C=N 和 287.6 eV 处的 C-N/C=O。图 4(b)的 N1s XPS 图谱拟合为吡啶氮(398.4 eV)、吡咯氮(400.1 eV)和石墨氮(401.6 eV)。图 4(c)为 Sn3d XPS 谱图, 486.6 和 495.0 eV 处的两个峰分别对应于 Sn⁴⁺的 Sn3d_{5/2} 和 Sn3d_{3/2}。图 4(d)为 ZCN-SnS₂ 的 S2p XPS 谱图, 161.6 和 162.7 eV 处的两个峰均对应 ZCN-SnS₂ 中的 S²⁻, 163.5 和 164.6 eV 处的峰对应 C-S-C 键, 说明 SnS₂ 与 ZCN 基体之间产生了强相互作用, 有利于提升 ZCN-SnS₂ 反应的结构稳定性。作为对比, 图 4(e, f)

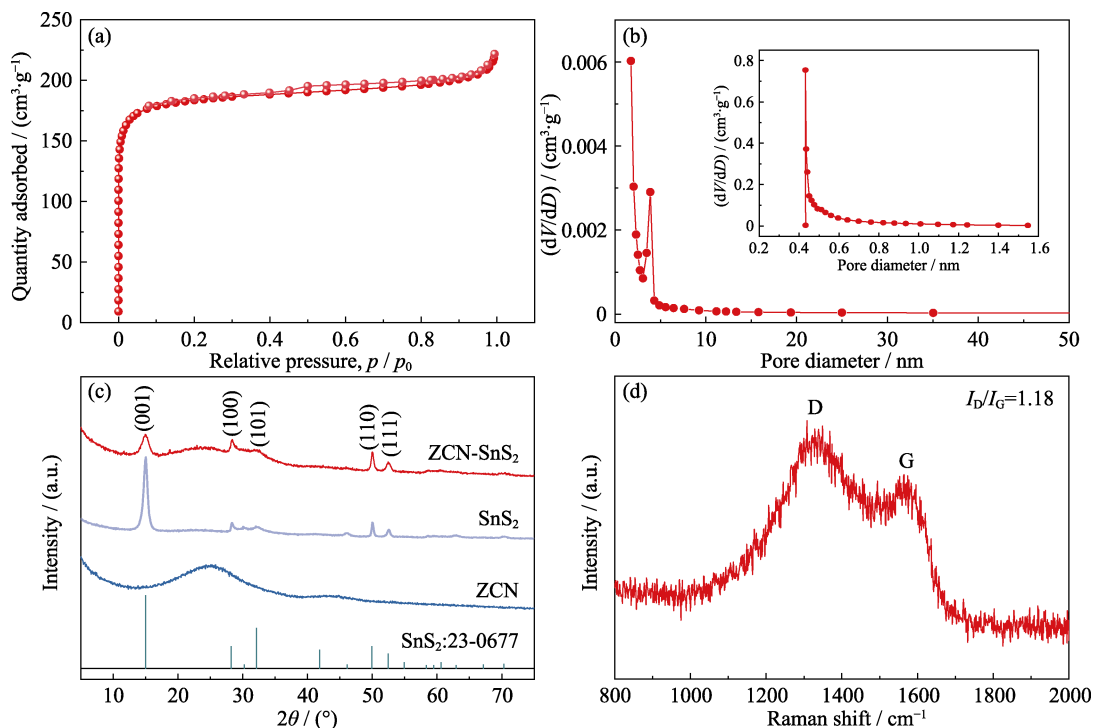


图 2 ZCN 样品的(a)氮气吸/脱附等温线与(b)介孔孔径分布图(插图为微孔孔径分布图); (c)ZCN-SnS₂、ZCN 和 SnS₂ 样品的 XRD 图谱; (d)ZCN 样品的拉曼光谱图

Fig. 2 (a) N₂ adsorption-desorption isotherm of ZCN; (b) mesoporous pore size distribution curve of ZCN with inset showing micropore pore size distribution; (c) XRD patterns of ZCN-SnS₂, ZCN and SnS₂; (d) Raman spectrum of ZCN

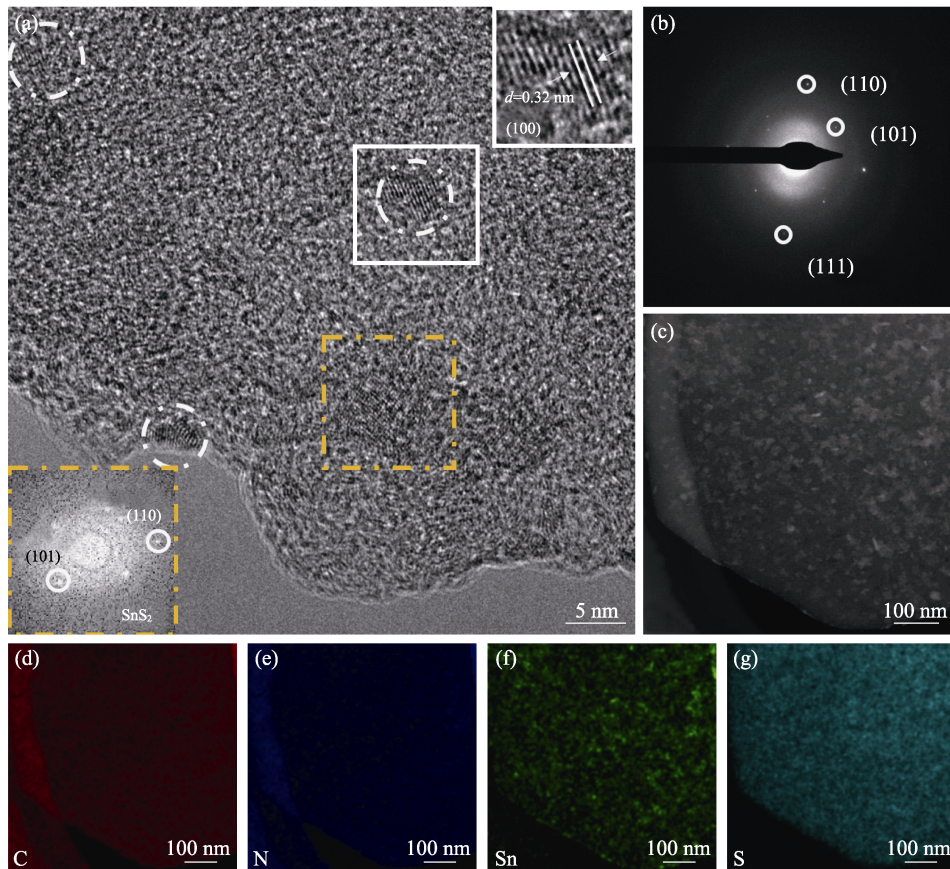


图 3 ZCN-SnS₂ 样品的(a)HRTEM, (b)SAED, (c)HAADF-STEM 照片和(d~g)EDX 元素分布图

Fig. 3 (a) HRTEM, (b) SAED, (c) HAADF-STEM images, and (d-g) corresponding EDX elemental mappings of ZCN-SnS₂

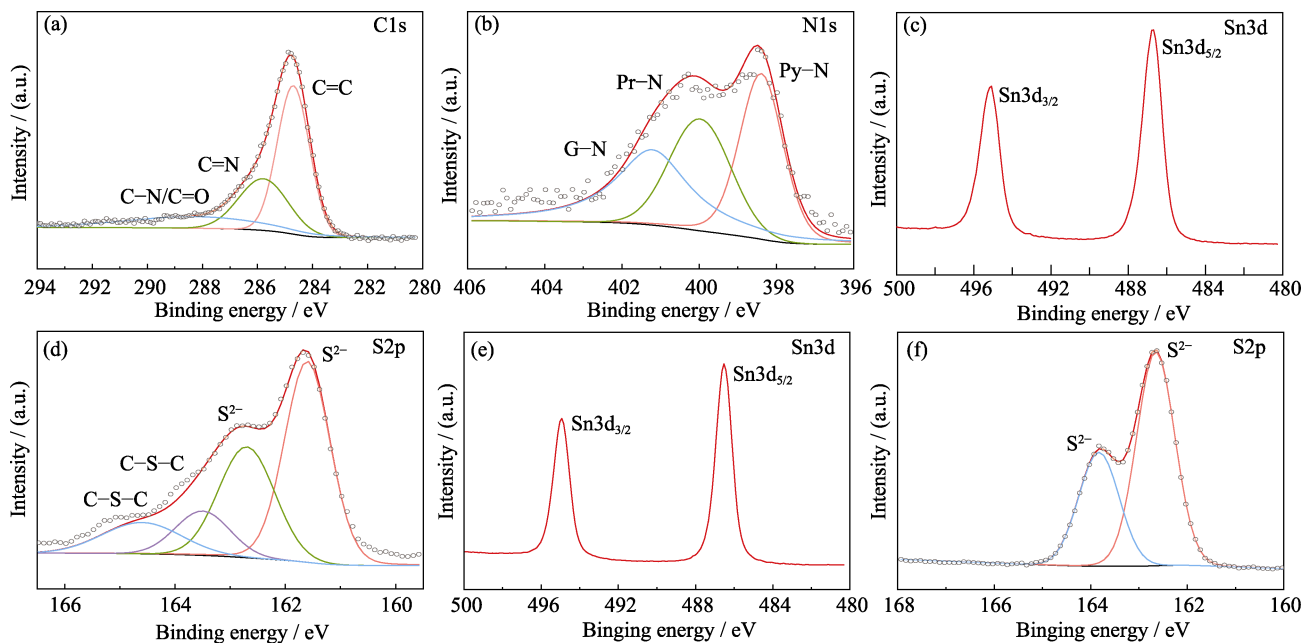


图 4 ZCN-SnS₂ 的高分辨(a)C1s, (b)N1s, (c)Sn3d, (d)S2p XPS 光谱图; SnS₂ 的高分辨(e)Sn3d, (f)S2p XPS 光谱图

Fig. 4 (a) C1s, (b) N1s, (c) Sn3d, (d) S2p XPS spectra of ZCN-SnS₂, and (e) Sn3d, (f) S2p XPS spectra of SnS₂

给出了纯 SnS₂ 的 Sn3d 和 S2p XPS 图谱, 发现 SnS₂ 纳米颗粒与 ZCN 复合后, Sn3d 和 S2p 特征峰向低结合能方向偏移~1 eV。这进一步证实 SnS₂ 纳米颗粒与 ZCN 之间的强相互作用改变了碳材料表面的化

学状态, 有利于增强对多硫化物的吸附能力, 提高其电化学性能^[46-48]。

采用 XRD 表征填硫后的样品 ZCN-SnS₂-S、ZCN-S 与 SnS₂-S(图 S5(a))。从图中可以看到硫元素

的衍射峰, 表明硫成功负载在 ZCN-SnS_2 复合材料上。图 S5(b) 表明负载硫后, 样品的比表面积大大降低, 再次说明成功制备了 $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 复合材料。同时, 材料的综合热分析(TGA)曲线表明 $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 复合材料的硫含量为 68%(图 S5(c)), 略高于 ZCN-S (65%)和 $\text{SnS}_2\text{-S}$ (62%), 进一步说明复合结构有利于吸附 S 及多硫化物。

2.2 电化学性能分析

图 5(a)是 $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 为正极的锂硫电池的前三圈循环伏安测试(CV)曲线。由图可知, 在第一圈阴极扫描过程中出现了位于 2.23 和 1.96 V 处的两个阴极峰, 分别对应于 S_8 向长链多硫化物 $\text{Li}_2\text{S}_x(4 \leq x \leq 8)$ 的转变以及长链多硫化物 $\text{Li}_2\text{S}_x(4 \leq x \leq 8)$ 向 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的转化。阳极扫描过程中只发现了一个位于 2.47 V 的氧化峰, 归因于 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 向 S_8 的转化。 $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 电极前三圈的氧化峰和还原峰基本重合, 表明 $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 电极具有良好的电化学稳定性。

图 5(b)给出了不同电极在 0.2C 电流密度下首圈的恒电流充放电电压曲线, 可以看出 $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 电极能提供更高的比容量。此外, $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 电极的充电曲线与放电曲线之间的电压差最小, 表明其极化最小, 化学反应动力学最快。

$\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 、 ZCN-S 与 $\text{SnS}_2\text{-S}$ 电极的倍率性能如图 5(c)所示, $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 的倍率性能最优。即使在 2C 的大电流密度下仍然具有 $727 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高

可逆比容量, 而 ZCN-S 和 $\text{SnS}_2\text{-S}$ 电极在 2C 下的高可逆比容量仅有 571 和 $335 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这说明设计的复合结构材料与单一材料相比, 具有更大的优势。

为了探究 SnS_2 电极材料对电池容量的影响, 空白 SnS_2 电极材料在 1C 下进行了循环测试。如图 S5(d)所示, 300 圈循环后其比容量为 $4.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 因此可以忽略它作为宿主材料对整个电池容量的贡献。图 5(d)给出了各电极在 0.2C 电流密度下的循环性能图。 $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 电极的初始比容量为 $1130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 圈后仍然具有 $946 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量, 容量保持率为 83.7%, 库仑效率接近 100%。而 ZCN-S 和 $\text{SnS}_2\text{-S}$ 电极在循环 100 圈后, 可逆比容量仅剩 654 和 $374 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 67.4%和 59.7%。 $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 电极即使在 2C 的大电流密度下(图 5(e))循环 300 圈后仍能保持 $546 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量, 每圈的容量衰减率仅为 0.11%。

为了探究本工作的实际应用价值, 在较高的面载量($3.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)及较低的 E/S($10 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)下, 测试 $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 电极的循环性能。如图 S6 所示, 其在 0.2C 下的初始比容量为 $1032.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 50 圈后, 依然有 $864.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。与之前报道的 SnS_2 复合材料相比, $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 复合材料具有更优越的性能(表 S1)。此外, 测试循环 150 圈前后的电池电极表面的 SEM 照片。如图 S7 所示,

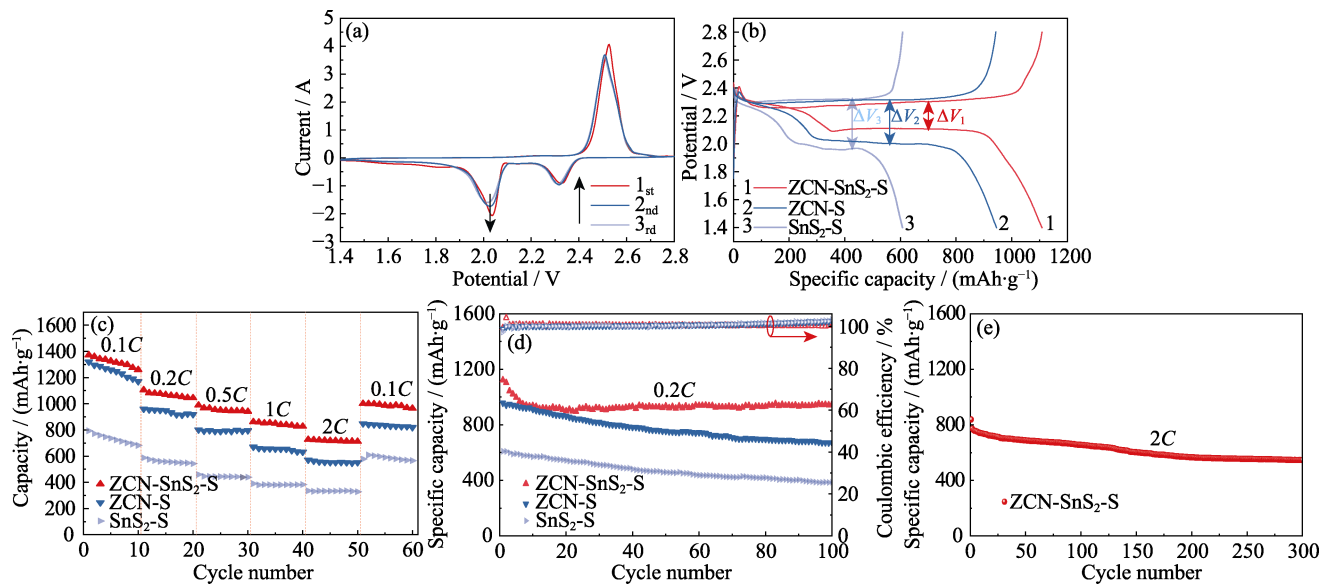


图 5 (a)以 $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 为电极的锂硫电池的 CV 曲线; 以 $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 、 ZCN-S 、 $\text{SnS}_2\text{-S}$ 为电极的锂硫电池的 (b)充放电曲线, (c)倍率性能和(d)0.2C 下的循环性能; (e) $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ 电极在 2C 下的循环性能
Fig. 5 (a) CV curves of Li-S battery with $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ electrode; (b) Charge-discharge curves, (c) rate performances and (d) cycling performances at 0.2C of Li-S batteries with $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$, ZCN-S and $\text{SnS}_2\text{-S}$ electrodes; (e) Cycling performance of $\text{ZCN-SnS}_2\text{-S}$ at 2C

ZCN-SnS₂-S 电极循环前后的表面没有明显的变化, 而 ZCN-S 和 SnS₂-S 电极表面在循环之后出现了明显的裂纹。这是因为负载 SnS₂ 的碳材料在反应过程中可以有效抑制 Li₂S 团聚, 降低电极表面的局部应力, 从而提升电极的结构强度^[45]。

图 6(a)给出了 ZCN-SnS₂-S, ZCN-S 和 SnS₂-S 电极的阻抗谱图及其等效电路图(图 6(a)插图)。从拟合结果得出, ZCN-SnS₂-S 电极的电荷转移电阻值为 14.2 Ω, 显著小于 ZCN-S 电极(35.2 Ω) 和 SnS₂-S 电极(68.1 Ω)。此外, EIS 谱图中低频区的斜线代表锂离子扩散过程中产生的 Warburg 阻抗, 锂离子的扩散系数 D_{Li^+} 根据以下公式计算^[49-50]:

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^2 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

其中, R 为气体常数(8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹); T 为温度(298 K); A 为正极材料表面积; n 为氧化过程中每个分子的电子数; F 为法拉第常数(96500 C·mol⁻¹); C 是锂离子浓度; σ 为韦伯因子, 可通过图 6(b)中各样品的斜率进行计算。拟合计算可以得到 ZCN-SnS₂-S

电极的 D_{Li^+} 约为 $8.97 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 远高于 ZCN-S 电极($D_{Li^+} = 3.89 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 和 SnS₂-S 电极($2.16 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 这说明 ZCN-SnS₂-S 电极具有最快的化学反应动力学。

可视化吸附实验可以进一步证明 ZCN-SnS₂ 复合材料对多硫化物的强吸附作用。通过向 Li₂S₆ 溶液中添加 30 mg 的 ZCN-SnS₂、ZCN 和 SnS₂ 来观察其颜色变化。图 6(c)展示了它们静置不同时间的颜色变化。2 h 后, 相对于添加 ZCN 和 SnS₂ 的溶液, 添加了 ZCN-SnS₂ 的溶液颜色已基本澄清。随后测试上清液的紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱图, 如图(d)所示, Li₂S₆ 溶液在 250~300 nm 之间具有很强的吸收峰。加入 ZCN 和 SnS₂ 后溶液吸收峰峰值分别下降约 35%和 34%, 而加入 ZCN-SnS₂ 后下降约 76%。为了探究 ZCN 与 SnS₂ 之间的相互作用, 本研究对 ZCN 与 SnS₂ 简单混合的样品进行了可视化吸附实验, 从图 S8 可以看出添加简单混合样品的溶液在 2 h 后颜色基本不变, 这进一步证明 ZCN-SnS₂ 复合材料对多硫化物的强吸附能力。

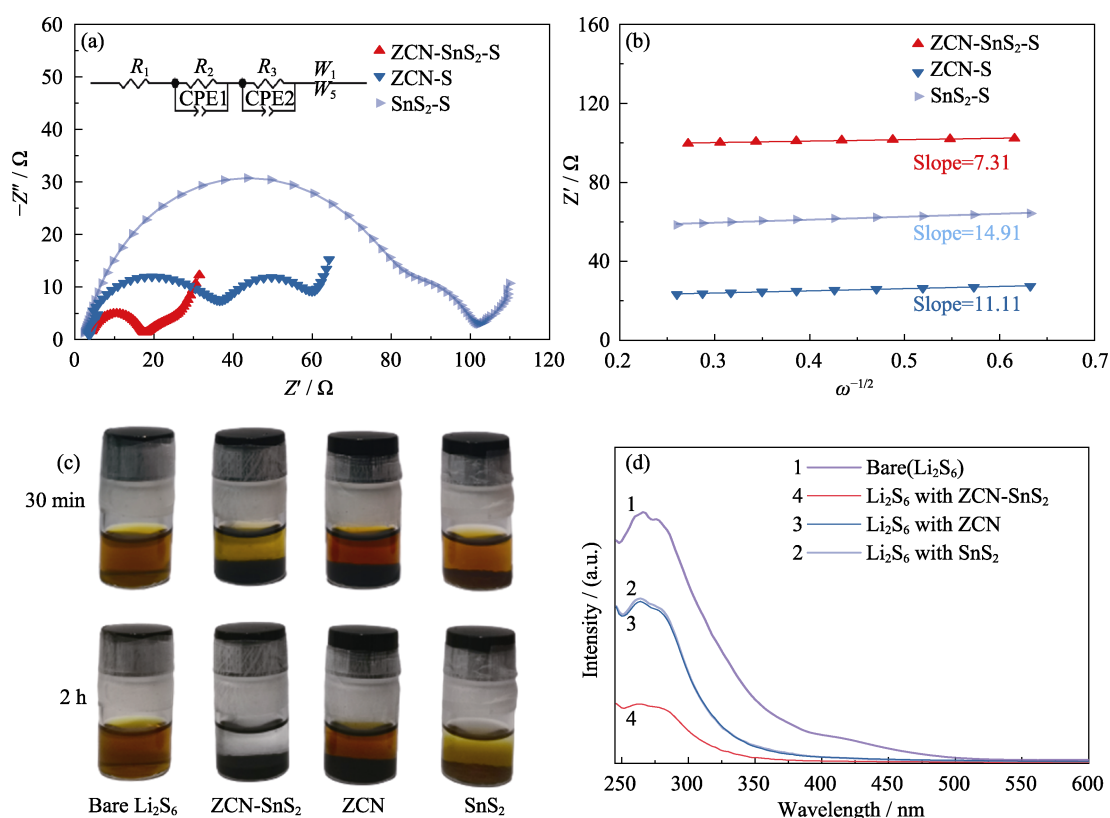


图 6 ZCN-SnS₂-S、ZCN-S 和 SnS₂-S 电极的(a)阻抗谱图与(b)在较低的角频率下, 阻抗的实部和倒数指数(-1/2)之间的线性关系图; ZCN-SnS₂、ZCN 和 SnS₂ 样品的(c)Li₂S₆ 吸附实验照片与(d)UV-Vis 吸收光谱图

Fig. 6 (a) EIS plots and (b) linear relationships between the real parts of the impedance and the reciprocal exponentials (-1/2) at the lower angular frequency of ZCN-SnS₂-S, ZCN-S and SnS₂-S, respectively; (c) Li₂S₆ adsorption plots and (d) UV-Vis absorption spectra of ZCN-SnS₂, ZCN and SnS₂

3 结论

本工作成功制备了 SnS₂ 纳米颗粒与 ZIF-8 衍生的花状二维多孔碳纳米片/硫复合材料(ZCN-SnS₂-S) 并将其应用于锂硫电池正极电化学性能研究。其独特的花状二维多孔碳纳米片具有丰富的等级孔结构, 不仅通过物理限域限制了多硫化物的穿梭效应, 而且为 Li⁺ 的传输提供了快速通道。此外, N 杂原子降低了碳材料表面的电负性, 增强了对多硫化物的吸附作用, 从而缓解了穿梭效应。特别是复合 SnS₂ 纳米颗粒不仅增强了对多硫化物的化学吸附作用, 而且改变了碳材料表面的化学状态, 提高了活性物质 S 的反应活性, 增强了化学反应动力学。基于 ZCN-SnS₂ 复合材料对多硫化物的物理-化学多重捕获作用, ZCN-SnS₂-S 正极表现出了优异的电化学性能。0.2C 的电流密度下循环 100 圈后具有 948 mAh·g⁻¹ 的高可逆比容量, 容量保持率为 83.7%。即使在 2C 的大电流密度下循环 300 圈后仍然保持 546 mAh·g⁻¹ 的可逆比容量, 每圈的容量衰减率仅为 0.11%。这些结果均表明 ZCN-SnS₂ 的独特结构有效限制了多硫化物, 为锂硫电池的进一步应用提供了重要途径。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220741> 查看。

参考文献:

- [1] SUN Y K. Direction for development of next-generation lithium-ion batteries. *ACS Energy Letters*, 2017, **2**(12): 2694.
- [2] SU N, HAN J, GUO Y, *et al.* ZIF-8-derived three-dimensional silicon-carbon network composite for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(9): 1016.
- [3] ZHANG Q, HUANG Q, HAO S M, *et al.* Polymers in lithium-sulfur batteries. *Advanced Science*, 2022, **9**(2): 2103798.
- [4] ZHANG Z, FANG Z, XIANG Y, *et al.* Cellulose-based material in lithium-sulfur batteries: a review. *Carbohydrate Polymers*, 2021, **255**: 117469.
- [5] WU P, SUN M H, YU Y, *et al.* Physical and chemical dual-confinement of polysulfides within hierarchically meso-microporous nitrogen-doped carbon nanocages for advanced Li-S batteries. *RSC Advances*, 2017, **7**(68): 42627.
- [6] HUA W, YANG Z, NIE H, *et al.* Polysulfide-scission reagents for the suppression of the shuttle effect in lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2017, **11**(2): 2209.
- [7] ZHANG Y, LIU X, WU L, *et al.* A flexible, hierarchically porous PANI/MnO₂ network with fast channels and an extraordinary chemical process for stable fast-charging lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(5): 2741.
- [8] HAN F, YUE J, FAN X, *et al.* High-performance all-solid-state lithium-sulfur battery enabled by a mixed-conductive Li₂S nano-composite. *Nano Letters*, 2016, **16**(7): 4521.
- [9] YU Y, YAN M, DONG W D, *et al.* Optimizing inner voids in yolk-shell TiO₂ nanostructure for high-performance and ultralong-life lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **417**: 129241.
- [10] TANG W, ZHANG Y, ZHONG W, *et al.* A labyrinth-like network electrode design for lithium-sulfur batteries. *Nanoscale*, 2019, **11**(31): 14648.
- [11] YAN M, ZHANG Y, LI Y, *et al.* Manganese dioxide nanosheet functionalized sulfur@PEDOT core-shell nanospheres for advanced lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(24): 9403.
- [12] LI C, LIU R, XIAO Y, *et al.* Recent progress of separators in lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 2021, **40**: 439.
- [13] CUI J, LI Z, LI J, *et al.* An atomic-confined-space separator for high performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(4): 1896.
- [14] BAEK M, SHIN H, CHAR K, *et al.* New high donor electrolyte for lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials*, 2020, **32**(52): 2005022.
- [15] CHOUDHURY S, SAHA T, NASKAR K, *et al.* A highly stretchable gel-polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries. *Polymer*, 2017, **112**: 447.
- [16] HE B, RAO Z, CHENG Z, *et al.* Rationally design a sulfur cathode with solid-phase conversion mechanism for high cycle-stable Li-S Batteries. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(14): 2003690.
- [17] WANG Z, SHEN J, LIU J, *et al.* Self-supported and flexible sulfur cathode enabled via synergistic confinement for high-energy-density lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials*, 2019, **31**(33): 1902228.
- [18] WU P, CHEN L H, XIAO S S, *et al.* Insight into the positive effect of porous hierarchy in S/C cathodes on the electrochemical performance of Li-S batteries. *Nanoscale*, 2018, **10**(25): 11861.
- [19] ZHANG Y, GAO Z, SONG N, *et al.* Graphene and its derivatives in lithium-sulfur batteries. *Materials Today Energy*, 2018, **9**: 319.
- [20] LI C, YU J, XUE S L, *et al.* Wood-inspired multi-channel tubular graphene network for high-performance lithium-sulfur batteries. *Carbon*, 2018, **139**: 522.
- [21] YANG W, ZHAO H, CHEN L, *et al.* Ferrous sulfide-assisted hollow carbon spheres as sulfur host for advanced lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **326**: 1040.
- [22] ZHE R, ZHU T, WEI X, *et al.* Graphene oxide wrapped hollow mesoporous carbon spheres as a dynamically bipolar host for lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(45): 24422.
- [23] CHEN H, DONG W D, XIA F J, *et al.* Hollow nitrogen-doped carbon/sulfur@MnO₂ nanocomposite with structural and chemical dual-encapsulation for lithium-sulfur battery. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **381**: 122746.
- [24] LI C, XI Z, DONG S, *et al.* CNTs/MOFs-derived carbon/Al₂(OH)_{2.76}F_{3.24}/S cathodes for high-performance lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 2018, **12**: 341.
- [25] DENG T, MEN X L, JIAO X C, *et al.* CNTs decorated Cu-BTC with catalytic effect for high-stability lithium-sulfur batteries. *Ceramics International*, 2022, **48**(3): 4352.
- [26] AN Y, TIAN Y, LI Y, *et al.* Heteroatom-doped 3D porous carbon architectures for highly stable aqueous zinc metal batteries and non-aqueous lithium metal batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **400**: 125843.
- [27] FAN L, ZHUANG H L, ZHANG K, *et al.* Chloride-reinforced carbon nanofiber host as effective polysulfide traps in lithium-sulfur batteries. *Advanced Science*, 2016, **3**(12): 1600175.
- [28] CHEN Y, XU P, LIU Q, *et al.* Cobalt embedded in porous carbon fiber membranes for high-performance lithium-sulfur batteries. *Carbon*, 2022, **187**: 187.

- [29] ZHENG Y, ZHENG S, XUE H, *et al.* Metal-organic frameworks for lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(8)**: 3469.
- [30] CHEN K, SUN Z, FANG R, *et al.* Metal-organic frameworks (MOFs)-derived nitrogen-doped porous carbon anchored on graphene with multifunctional effects for lithium-sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(38)**: 1707592.
- [31] ZHANG N, YANG Y, FENG X, *et al.* Sulfur encapsulation by MOF-derived CoS₂ embedded in carbon hosts for high-performance Li-S batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(37)**: 21128.
- [32] SHAO Q, LU P, XU L, *et al.* Rational design of MoS₂ nanosheets decorated on mesoporous hollow carbon spheres as a dual-functional accelerator in sulfur cathode for advanced pouch-type Li-S batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, **51**: 262.
- [33] WANG H E, YIN K, ZHAO X, *et al.* Coherent TiO₂/BaTiO₃ heterostructure as a functional reservoir and promoter for polysulfide intermediates. *Chemical Communications*, 2018, **54(86)**: 12250.
- [34] DONG W, WANG D, LI X, *et al.* Bronze TiO₂ as a cathode host for lithium-sulfur batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, **48**: 259.
- [35] GAO X, YANG X, LI M, *et al.* Cobalt-doped SnS₂ with dual active centers of synergistic absorption-catalysis effect for high-S loading Li-S batteries. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(8)**: 1806724.
- [36] ZHOU N, DONG W D, ZHANG Y J, *et al.* Embedding tin disulfide nanoparticles in two-dimensional porous carbon nanosheet interlayers for fast-charging lithium-sulfur batteries. *Science China Materials*, 2021, **64(11)**: 2697.
- [37] LI X, GUO G, QIN N, *et al.* SnS₂/TiO₂ nanohybrids chemically bonded on nitrogen-doped graphene for lithium-sulfur batteries: synergy of vacancy defects and heterostructures. *Nanoscale*, 2018, **10(33)**: 15505.
- [38] JIANG Y, LIU H, TAN X, *et al.* Monoclinic ZIF-8 nanosheet-derived 2D carbon nanosheets as sulfur immobilizer for high-performance lithium sulfur batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(30)**: 25239.
- [39] WU L, LI Y, FU Z, *et al.* Hierarchically structured porous materials: synthesis strategies and applications in energy storage. *National Science Review*, 2020, **7**: 1667.
- [40] YUAN H, ZHANG W, WANG J G, *et al.* Facilitation of sulfur evolution reaction by pyridinic nitrogen doped carbon nanoflakes for highly-stable lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 2018, **10**: 1.
- [41] YAN M, DONG W, LIU F, *et al.* Unprecedented strong and reversible atomic orbital hybridization enables a highly stable Li-S battery. *National Science Review*, 2022, **9(7)**: nwac078.
- [42] YAN M, WANG Z Y, YU G W, *et al.* Adsorption-catalysis-conversion of polysulfides in sandwiched ultrathin Ni(OH)₂-PANI for stable lithium-sulfur batteries. *Small*, 2022, **18(25)**: 2201822.
- [43] LIU D, ZHANG C, ZHOU G, *et al.* Catalytic effects in lithium-sulfur batteries: promoted sulfur transformation and reduced shuttle effect. *Advanced Science*, 2018, **5(1)**: 1700270.
- [44] LIU N, HUO K, MCDOWELL M T, *et al.* Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes. *Scientific Reports*, 2013, **3**: 1919.
- [45] JING W, ZU J, ZOU K, *et al.* Tin disulfide embedded on porous carbon spheres for accelerating polysulfide conversion kinetics toward lithium-sulfur batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **635**: 32.
- [46] YANG J L, ZHAO S X, ZENG X T, *et al.* Catalytic interfaces-enriched hybrid hollow spheres sulfur host for advanced Li-S batteries. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, **7(1)**: 1901420.
- [47] YAN M, CHEN H, YU Y, *et al.* 3D ferroconcrete-like aminated carbon nanotubes network anchoring sulfur for advanced lithium-sulfur battery. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(25)**: 1801066.
- [48] FAN L, LI X, SONG X, *et al.* Promising dual-doped graphene aerogel/SnS₂ nanocrystal building high performance sodium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(3)**: 2637.
- [49] ZHANG J, YOU C, WANG J, *et al.* Synergistic catalytic effect of ion tunnels with polar dopants to boost the electrochemical kinetics for high-performance sulfur cathodes. *ChemElectroChem*, 2019, **6(19)**: 5051.
- [50] WU J, CHEN B, LIU Q, *et al.* Preparing a composite including SnS₂, carbon nanotubes and S and using as cathode material of lithium-sulfur battery. *Scripta Materialia*, 2020, **177**: 208.

补充材料:

$\text{SnS}_2/\text{ZIF-8}$ 衍生二维多孔氮掺杂碳纳米片复合材料的锂硫电池性能研究

王新玲¹, 周娜¹, 田亚文¹, 周明冉¹,
韩静茹¹, 申远升¹, 胡执一^{1,2}, 李昱^{1,2}

(武汉理工大学 1. 材料复合新技术国家重点实验室; 2. 纳微结构研究中心, 武汉 430070)

S1 试剂与仪器

二甲基咪唑、六水合硝酸锌、盐酸、硫代乙酰胺(TAA)、PVDF 购自国药集团化学试剂有限公司; 硫化锂(Li_2S)、五水合四氯化锡、升华硫购自阿拉丁试剂有限公司; NMP、导电碳、电解液购自科路得实验器材科技有限公司。以上试剂均直接使用, 没有进一步提纯。

采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜及 Talos-F200S 型透射电子显微镜观察样品的微观结构及元素分布。采用 Micromeritics Tristar II 全自动比表面积分析仪测试样品的比表面积及孔径分布。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射分析仪在 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 范围内对样品进行物相表征。采用 Invia 型拉曼光谱仪在 $800\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内进行拉曼光谱测试。采用 Labsys Eco S60-58458 型同步热分析仪测试样品硫含量。采用 Lambda 750S 紫外-可见-近红外分光光度仪在 $200\sim 700\text{ nm}$ 波长范围内定量分析样品成分。采用 PGSTAT 302N 型电化学工作站及 LAND CT-2001A 多通道电池测试系统进行电化学性能测试。

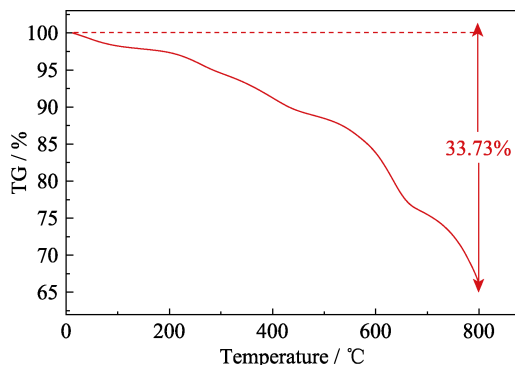


图 S1 ZCN-SnS_2 样品的 TGA 曲线

Fig. S1 TGA curve of ZCN-SnS_2

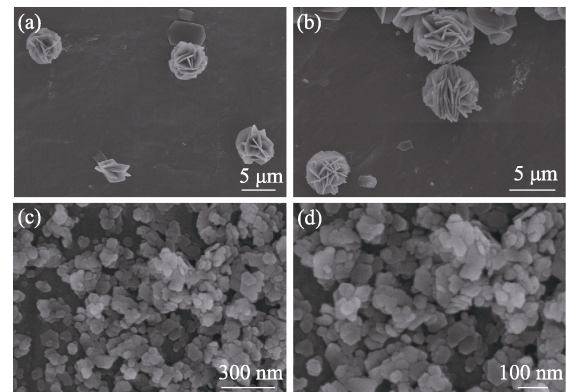


图 S2 (a, b) ZCN-SnS_2 和 (c, d) SnS_2 样品的 FESEM 照片

Fig. S2 FESEM images of (a, b) ZCN-SnS_2 and (c, d) SnS_2

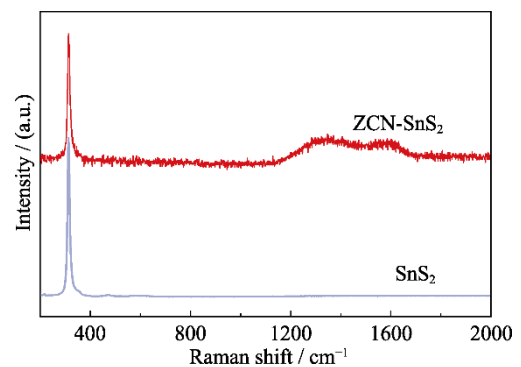


图 S3 ZCN-SnS_2 和 SnS_2 样品的拉曼光谱图

Fig. S3 Raman spectra of ZCN-SnS_2 and SnS_2

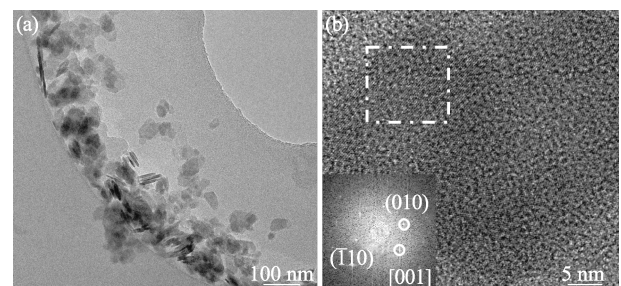


图 S4 SnS_2 的 (a) HAADF-STEM 和 (b) HRTEM 照片

Fig. S4 (a) HAADF-STEM and (b) HRTEM images of SnS_2

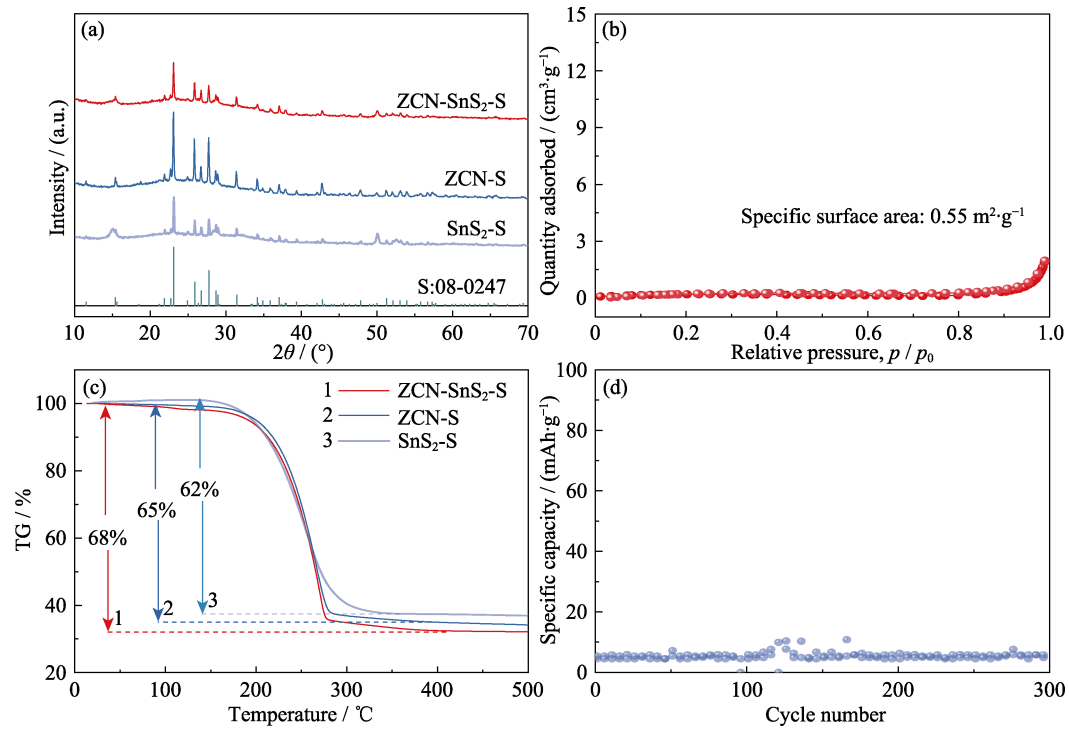


图 S5 (a)ZCN-SnS₂-S、ZCN-S、SnS₂-S 样品的 XRD 图谱, (b)ZCN-SnS₂-S 样品的氮气吸/脱附等温线, (c)ZCN-SnS₂-S、ZCN-S、SnS₂-S 样品的 TGA 曲线, (d)SnS₂ 样品在 1C 下的循环性能。

Fig. S5 (a) XRD patterns of ZCN-SnS₂-S, ZCN-S, SnS₂-S, (b) nitrogen adsorption-desorption isotherm of ZCN-SnS₂-S, (c) TGA curves of ZCN-SnS₂-S, ZCN-S and SnS₂-S, and (d) cycling performance of SnS₂ at 1C

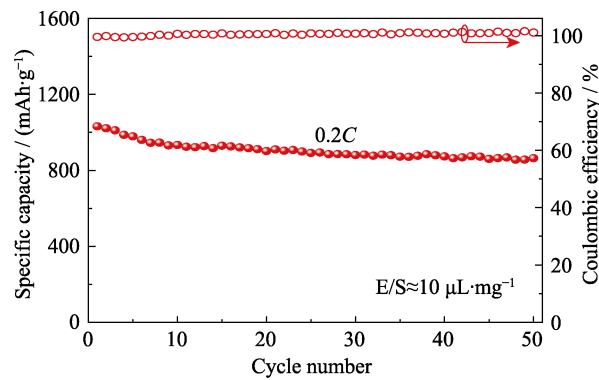


图 S6 ZCN-SnS₂-S 样品在 0.2C 下的循环性能。

Fig. S6 Cycling performance of ZCN-SnS₂-S at 0.2C

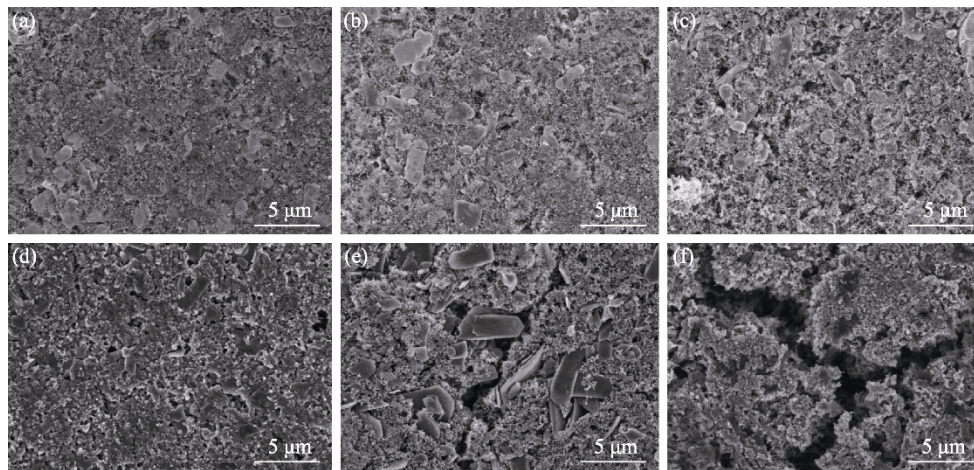


图 S7 0.5C 电流密度下循环 150 圈前后电极材料的 FESEM 照片

Fig. S7 FESEM images of electrode materials before and after 150 cycles at 0.5C current density (a, d) ZCN-SnS₂-S; (b, e) ZCN-S; (c, f) SnS₂-S

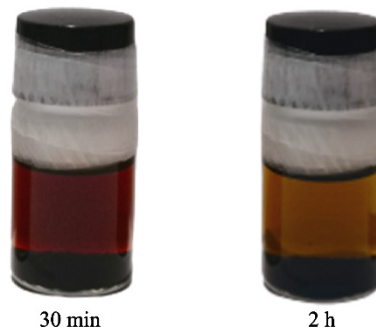
图 S8 ZCN 和 SnS_2 混合样品的 Li_2S_6 吸附实验照片

Fig. S8 Li_2S_6 adsorption pictures of ZCN and SnS_2 mixed samples

表 S1 基于 SnS_2 复合材料的电化学性能比较Table S1 Comparison of electrochemical properties of SnS_2 composites

Host materials	Current rate	Cycle number	Reversible capacity/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ref.
ZCN-SnS ₂ -S	0.2C	100	948	This work
ZCN-SnS ₂ -S	2.0C	300	546	This work
SnS ₂ /CNTs/S	0.1C	100	1002.3	[1]
NG/SnS ₂ /TiO ₂ -S	0.2C	100	739	[2]
SnS ₂ @N-CNFs	0.2C	150	889	[3]
NHCS-SnS ₂ /S	1.0C	200	634	[4]
PCN-SnS ₂ -S	2.0C	150	650	[5]

参考文献:

- [1] WU J, CHEN B, LIU Q, *et al.* Preparing a composite including SnS_2 , carbon nanotubes and S and using as cathode material of lithium-sulfur battery. *Scripta Materialia*, 2020, **177**: 208.
- [2] LI X, GUO G, QIN N, *et al.* $\text{SnS}_2/\text{TiO}_2$ nanohybrids chemically bonded on nitrogen-doped graphene for lithium-sulfur batteries: synergy of vacancy defects and heterostructures. *Nanoscale*, 2018, **10(33)**: 15505.
- [3] YAO S, ZHANG C, XIE F, *et al.* Hybrid membrane with SnS_2 nanoplates decorated nitrogen-doped carbon nanofibers as binder-free electrodes with ultrahigh sulfur loading for lithium sulfur batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8(7)**: 2707.
- [4] YANG J L, ZHAO S X, ZENG X T, *et al.* Catalytic interfaces - enriched hybrid hollow spheres sulfur host for advanced Li-S batteries. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, **7(1)**: 1901420.
- [5] ZHOU N, DONG W D, ZHANG Y J, *et al.* Embedding tin disulfide nanoparticles in two-dimensional porous carbon nanosheet interlayers for fast-charging lithium-sulfur batteries. *Science China Materials*, 2021, **64(11)**: 2697.