第37卷第7期
2021年7月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.37 No.7
1184-1190

多壁碳纳米管-氮化钒空心球复合材料作为高效硫载体用于锂硫电池

陈 平 刘逸然 潘沛锋 方亚男 单 淇 冯晓苗* 刘瑞卿 林秀婧 马延文

(南京邮电大学材料科学与工程学院,信息材料与纳米技术研究院(IAM),
江苏省有机电子与信息显示协同创新中心(SICAM),南京 210023)

摘要: 以多壁碳纳米管/氮化钒复合材料(MWCNT-VN)作为锂硫电池正极载体材料,利用VN的空心结构储存硫和限制多硫化物的穿梭效应。另外,MWCNT形成了一个导电网络,进一步提升了正极的导电性能。在1C的电流密度下,VN/S电极与MWCNT-VN/S电极的初始放电比容量分别为702.2和809.3 mAh·g^{-1},经过350圈循环后,每圈衰减量均小于0.1%。与单纯VN/S相比,所得MWCNT-VN复合材料的电化学性能均有提升,如较高的锂离子迁移率、稳定的倍率性能和长循环稳定性。

关键词: 锂硫电池; 氮化钒; 碳纳米管; 正极

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2021)07-1184-07

DOI: 10.11862/CJIC.2021.150

Assembly and Application for Li-S Batteries of Multi-walled Carbon Nanotube-Vanadium Nitride Hollow Sphere Composite

CHEN Ping LIU Yi-Ran PAN Pei-Feng FANG Ya-Nan SHAN Qi
FENG Xiao-Miao* LIU Rui-Qing LIN Xiu-Jing MA Yan-Wen

(*School of Materials Science & Engineering, Institute of Advanced Materials (IAM), Jiangsu National Synergistic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing* 210023, *China*)

Abstract: Multi-walled carbon nanotube/vanadium nitride composite (MWCNT-VN) was used as the positive electrode carrier material of lithium-sulfur battery, and sulfur was stored through the hollow structure of vanadium nitride, and it can also effectively limit the shuttle effect of polysulfide. In addition, carbon nanotubes can form a conductive network, which further improves the conductive performance. The initial capacities were 702.2 and 809.3 mAh·g^{-1} for VN/S and MWCNT-VN/S cathode at a current density of 1C, respectively. After 350 charge-discharge cycles, the capacity attenuation was about 0.1% per cycle. Compared with pure VN/S, the electrochemical performance of the obtained MWCNT-VN/S was improved, such as high lithium ion mobility, stable rate performance and excellent long-cycle stability.

Keywords: lithium-sulfur batteries; vanadium nitride; carbon nanotube; cathode

便携式设备和大规模能量存储系统的不断发展和进步,使得对可再充电的高能量密度二次电池的需求也不断地增长。锂离子电池[1]已经在其中一些领域得到了广泛的应用,并且成为了其主要的储能手段[2]。然而,尽管目前的锂离子电池的性能不断提高,但其有限的容量和能量密度仍然无法满足

收稿日期:2020-12-17。收修改稿日期:2021-05-25。

国家自然科学基金(No.51772157,21805140,61504062)、江苏省自然科学基金(No.BK20150863,BK20160890)和江苏省六大人才高峰(No.2015-JY-015)资助。

*通信联系人。E-mail:iamxmfeng@njupt.edu.cn

未来的超高比能量要求。在可充电电池的可用替代品中,锂硫(Li-S)电池因其独特的性能而引起了极大的关注[3]。锂硫电池由于正极材料硫(S)具有巨大的优势,作为下一代储能设备引起了科学家们广泛的研究兴趣。硫的优点主要体现在其性质稳定、成本低、现有储存量十分丰富且具有较高的理论比容量(1 675 mAh·g^{-1})和能量密度(2 600 Wh·kg^{-1})[4]。尽管锂硫电池具有明显的优势,但是在对锂硫电池的研究中仍然面临一些挑战[5],主要为(1) 单质硫与多硫化物的导电性差,导致电池电阻过大;(2) 在硫正极和锂负极之间溶解的多硫化物(PSs)所引起的"氧化还原穿梭效应"在循环期间降低系统充放电能力,降低库仑效率,导致其在实际应用中的循环寿命较短;(3) PSs在负极与锂金属发生反应且不能完全发生还原反应,造成了负极的活性物质不可逆的损失;(4) 正极在电池反应过程中发生体积膨胀,破坏电池结构,导致电池的使用寿命受到限制。为了解决这些问题,需要对硫正极的结构进行创新设计,以提高其优势,使其具有优秀的导电性和结构稳定性,能够很好地抑制PSs的穿梭效应。

利用具有良好结构和性能的正极主体材料,通过对硫进行封装从而抑制多硫化物的穿梭效应是一种行之有效的方式。已有报道证明多种材料在用于封装硫上对电池性能提升起到了很好的作用,例如碳材料(包括碳管、石墨烯、碳球等)和聚合物(包括聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等)[6]。另一种合适的方式是通过控制Li_2S的沉积以优化电池,Li_2S是锂硫电池的最终放电产物,跟原材料硫一样,Li_2S的导电性极差,沉积在电极表面会大大降低电池的循环性能。过渡金属氮化物因其较高的电导率在锂离子电池和钠离子电池中均表现出良好的电化学性能[7]。近年来,与多硫化物具有强相互作用的极性材料,例如V_2O_5[8]、TiO_2[9-10]、VN[11]和Co_9S_8[12]被用作硫正极主体对多硫化物进行化学吸附。过渡金属氮化物的空心球结构因其球体结构的可调性而具有丰富的储硫空间,并且拥有超大比表面积,引起了广泛的研究。碳纳米材料和极性材料的复合物结合了二者的优势,成为了锂硫电池中正极研究的重要方向[13]。

我们使用VN空心球作为锂硫电池正极主体材料,并通过引入多壁碳纳米管(MWCNT)构造导电网络,提升锂硫电池正极性能。该结构的优异之处在于其具有较高的锂离子迁移率、稳定的倍率性能和长循环稳定性,在1C时具有809.3 mAh·g^{-1}的初始放电比容量,经过350次充放电循环之后,容量保持在519.6 mAh·g^{-1},每圈的衰减量均小于0.1%。

1　实验部分

1.1　VN空心球与MWCNT-VN的制备

VN空心球参照文献方法制备[14]:首先称取0.18 g乙酰丙酮氧钒放入烧杯中,加入35 mL *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF),搅拌10 min,直至完全变成绿色的澄清溶液。将溶液转移到聚四氟乙烯内衬的高温高压反应釜中,180 ℃恒温保持20 h,待反应釜冷却至室温之后,将产物用乙醇和水分别离心清洗3~4次,60 ℃烘干12 h,取出烘干后的固体,研磨均匀,获得前驱体VO_x,将前驱体VO_x倒入石英舟中,放进管式炉内,在氨气与氮气(体积比9∶1)的混合气流下进行氮化(退火),升温速率为5 ℃·min^{-1},升温至600 ℃后保持2 h,冷却至室温,得到黑色的VN固体粉末。

在上述VN空心球的制备基础上,在第一步加入乙酰丙酮氧钒搅拌均匀后,加入50 mg MWCNT超声分散均匀,然后放入反应釜中进行溶剂热反应,后续步骤与上述VN空心球的制备方法相同,最终得到MWCNT-VN复合材料。

1.2　VN/S和MWCNT-VN/S混合物的制备

称取质量比为3∶7的VN(或MWCNT-VN复合材料)和硫,在研钵中混合研磨均匀后用锡纸密封并在155 ℃下加热12 h。将加热后的混合物放置在管式炉中,在Ar气流下加热至250 ℃并保持30 min,升温速率为5 ℃·min^{-1},以消除纳米球壳外表面上的硫,最终得到VN/S和MWCNT-VN/S,通过热重分析可知2种材料的固硫量(质量分数)均约为70%。

1.3　VN/S与MWCNT-VN/S电极的制备

取固硫后的混合物、聚偏二氟乙烯、炭黑按照质量比8∶1∶1混合、研磨均匀后,加入适量*N*-甲基吡咯烷酮,搅拌4 h,直至变成黑色的黏稠状膏体。裁取一块铝箔,使用刮刀将膏体均匀涂抹在铝箔表面,保持铝箔平整洁净,将涂布好的铝箔放入真空烘箱,升温至60 ℃并保持14 h后取出,使用压片机将其裁剪成直径12 mm的圆片,作为扣式电池的正极极片,对极片进行称重,计算活性物质质量。

1.4　材料表征

通过使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, 10 kV)和透射电子显微镜(TEM, Hitachi 7700,

100 kV)对VN空心球及MWCNT-VN复合材料的形貌进行表征；在Philip XRD X′PERT PRO X射线衍射仪(XRD)上使用Cu $K\alpha$辐射(λ=0.154 18 nm)获得氮化钒的晶体结构，工作电流为40 mA，工作电压40 kV，2θ范围为15°~70°；采用热分析法(TGA)在热分析仪上测定材料的硫含量，升温速率为10 ℃·min^{-1}，在氮气的气流下从室温升到400 ℃。

在保护气体为氩气的手套箱中组装CR 2032扣式电池，其中电解液为含有质量分数1%的$LiNO_3$和1 mol·L^{-1}双(三氟甲磺酰)酰亚胺锂(LiTFSI)的1，3-二氧环烷/1，2-二甲氧基乙烷(DOL/DME，1∶1，*V*/*V*)溶液。使用型号为Cegard 2400的pp隔膜。在电化学工作站VMP3上进行循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱的测试，CV扫速为0.1 mV·s^{-1}，截止电压为1.7~2.8 V，阻抗测试频率为100 kHz~0.01 Hz，振幅为5 mV。使用LAND CT2001A电池测试系统测试电池的循环性能、倍率性能和充放电性能，电势窗口设置为1.7~2.8 V(vs Li/Li^+)。

2 结果与讨论

VN空心球由两步法合成，第一步经溶剂热并洗涤之后得到的前驱体VO_x的形貌如图1a、1b所示。从图中可以看到VO_x球体结构完整，几乎没有出现破碎的状态，直径在200~350 nm之间，表面粗糙。图1c为氮化后的SEM图，显而易见，氮化所经历的高温过程并未对其原有结构造成破坏，球壳表面变得更加粗糙，并且颗粒状明显，依稀可以看见微小的孔。图1e为加入MWCNT后制备的MWCNT-VN的SEM图，VN纳米球的整体形貌基本未变，MWCNT穿梭在VN球体中间。由图1e的局部放大图可知，MWCNT穿入球体，MWCNT与VN球体之间相互串联成一个完整的导电网络，这有利于正极性能的提升。图1f为MWCNT-VN的TEM图，进一步证明了VN球体的空心结构及MWCNT的串联作用。图1g、1h分别为VN/S和MWCNT-VN/S的TEM图，由图可知，固硫后球形结构保持完整，内部由空心结构变成实心，说明硫被有效负载在球体内部。

为了进一步对合成材料的晶体结构进行探究，使用XRD对其进行测试。图2a为VN粉末的XRD图(红色为VN标准图)，主要衍射峰与标准卡片(PDF No.73-0528)对应，特征峰明显，无杂峰出现，说明VN晶体的结晶度极高且纯净无杂质。由图2b的MWCNT-VN的XRD图可知，VN整体峰位置不变，只在26°左右出现了一个较强的碳特征峰，说明MWCNT的引入对于VN的形成没有影响。图2c为S、VN/S和MWCNT-VN/S的XRD图，如图所示，单质S的特征峰明显，在VN/S和MWCNT-VN/S的XRD图中，VN的衍射峰被S的衍射峰覆盖而消失，说明S成功负载于VN球内。图2d、2e分别为VN/S和MWCNT-VN/S的TGA曲线，该图显示二者重量损失发生在200~300 ℃之间，这是由硫的蒸发所致，同时计算可知二者硫含量(质量分数)约为70%。

基于VN的空心结构和MWCNT的良好的导电性，将VN和MWCNT-VN复合材料应用于锂硫电池正极材料。图3a为VN/S电极与MWCNT-VN/S电极的电化学阻抗谱图。图3b为相应的等效电路图，阻

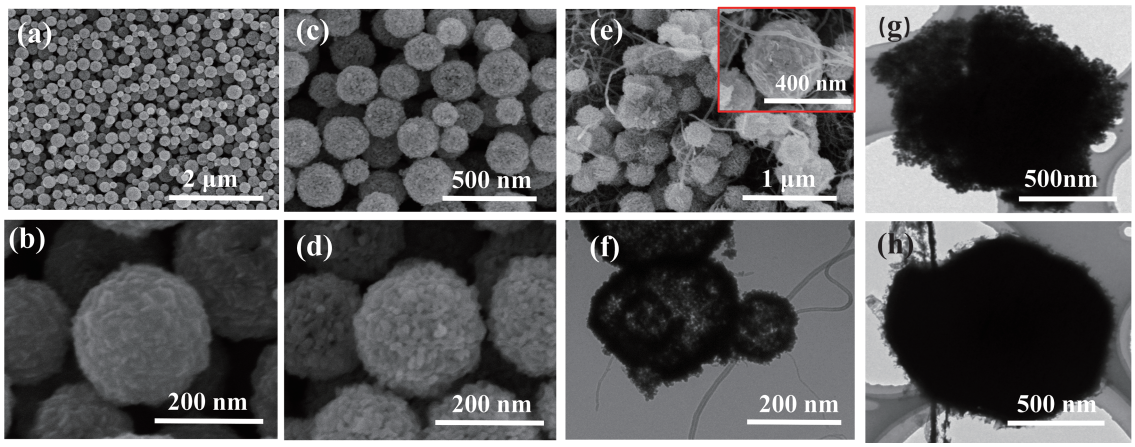

图1 (a、b) VO_x、(c、d) VN和(e) MWCNT-VN的SEM图(插图为局部放大图); (f) MWCNT-VN、(g) VN/S和(h) MWCNT-VN/S的TEM图

Fig.1 SEM images of (a, b) VO_x, (c, d) VN and (e) MWCNT-VN (Inset: partial enlarged view); TEM images of (f) MWCNT-VN, (g) VN/S and (h) MWCNT-VN/S

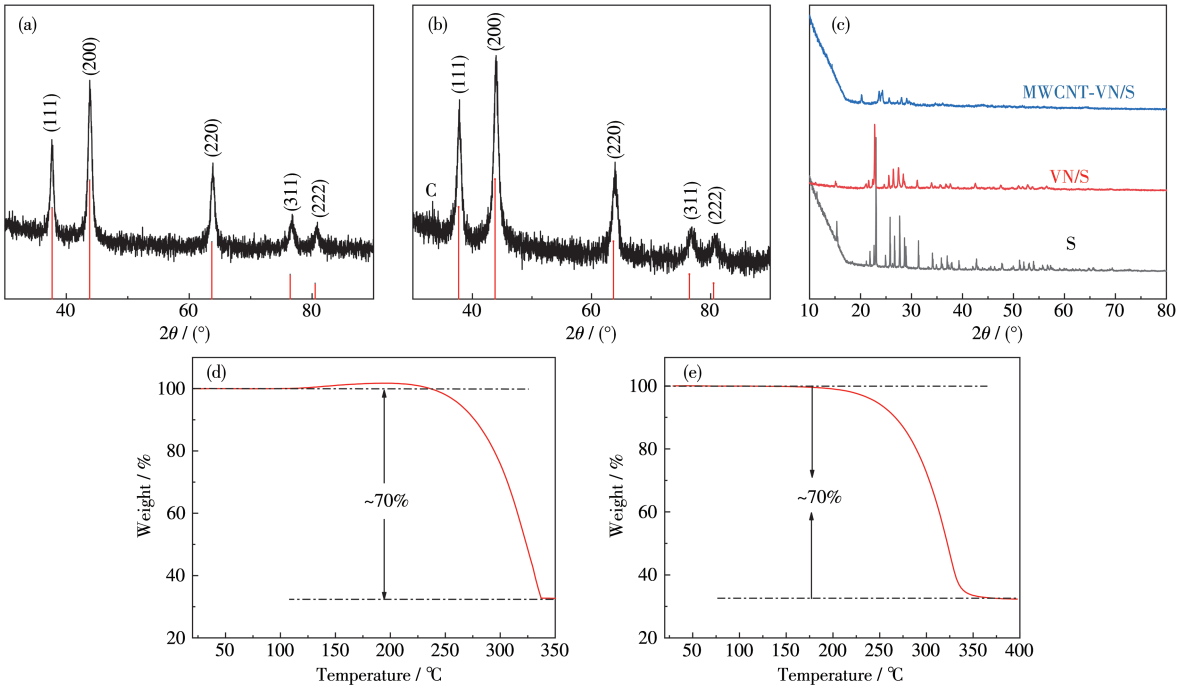

图2　(a) VN和(b) MWCNT-VN的XRD图; (c) S、VN/S和MWCNT-VN/S的XRD图; (d) VN/S和(e) MWCNT-VN/S的TGA曲线

Fig.2　XRD patterns of (a) VN and (b) MWCNT-VN; (c) XRD patterns of S, VN/S and MWCNT-VN/S; (d) TGA curves of VN/S and (e) MWCNT-VN/S

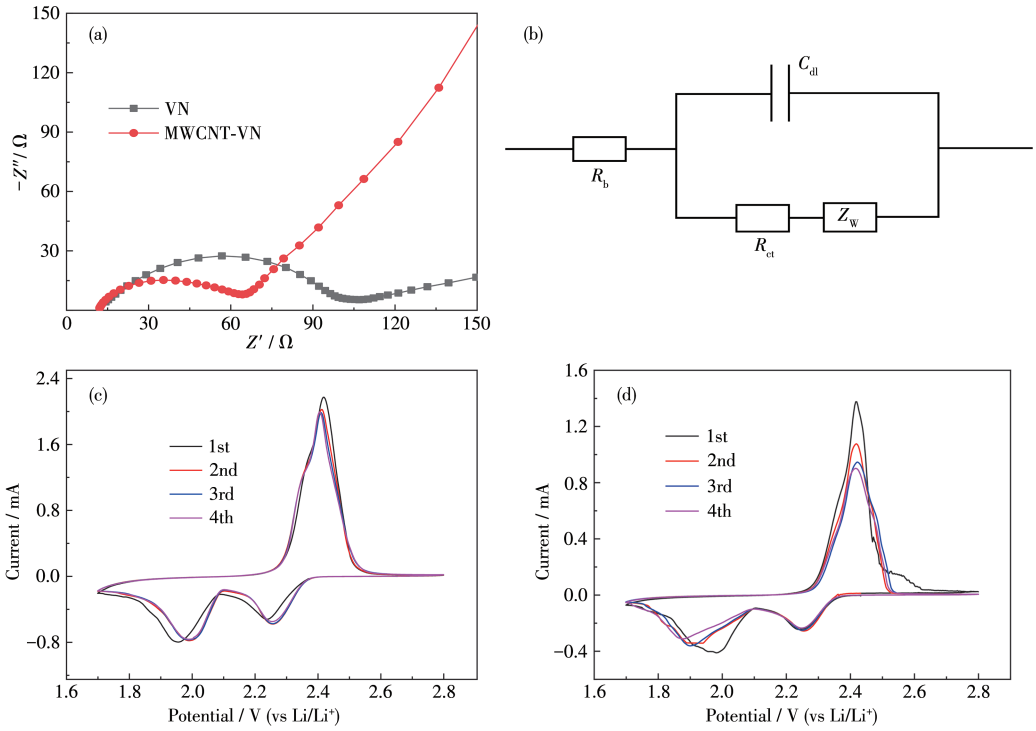

图3　(a) VN/S和MWCNT-VN/S电极的电化学阻抗谱图及(b)相应的等效电路图; (c) MWCNT-VN/S和(d) VN/S电极的CV曲线

Fig.3　(a) Electrochemical impedance spectra of VN/S and MWCNT-VN/S electrodes and (b) corresponding equivalent circuit diagrams; CV curves of (c) MWCNT-VN/S and (d) VN/S electrodes

抗曲线与横轴相交部分为欧姆阻抗(R_b),半圆代表电解质与活性物质电极之间界面处的界面电荷转移电阻(R_{ct}),倾斜线(Warburg阻抗Z_W)反映了Li^+在电解液中的扩散。由图可知,VN作为正极主体与活性物质电极之间界面处的R_{ct}约90 Ω左右,而加入MWCNT后的R_{ct}约45 Ω,较单纯VN明显减小,证明MWCNT形成的导电网络有利于克服正极中存在的硫导电性差等问题。图3c、3d分别为MWCNT-VN/S电极与VN/S电极的CV曲线,二者的CV氧化还原峰位置均符合典型的锂硫电池循环氧化还原反应,并且峰值的高度较大,峰面积广,这说明了电池具有良好的反应动力学。2个显著的还原峰分别对应于可溶性多硫化锂(Li_2S_n,$4\leq n\leq 8$)的形成和进一步还原为短链不溶性硫化锂(Li_2S_2/Li_2S)的过程,一个明显的氧化峰可归因于从Li_2S/Li_2S_2到Li_2S_n以及最终到S_8的转化。但是VN/S电极的首圈CV曲线与其他CV曲线出现了不重合的现象,说明了其在首圈之后出现了衰减情况,这说明了VN存在着一定的不稳定性,而MWCNT-VN/S电极的4圈CV循环无较大差别,说明了MWCNT-VN/S正极具有良好的氧化还原可逆性。这一结果进一步佐证了MWCNT-VN/S可以增强电池稳定性,延长电池循环寿命。

为了探究所制备电极的反应动力学和其对锂离子迁移率的影响,分别在不同扫速下对2种电极组装的电池进行CV测试。图4a、4b分别为VN/S和MWCNT-VN/S电极在0.1~0.5 mV·s^{-1}扫速下的CV曲线。由图可知,在不同的扫速下,2个电极均呈现良好的氧化还原反应过程。随着扫速的增加,由于过电势的影响,氧化还原峰出现偏移的现象,峰间距开始增加。使用经典的Randles-Sevcik方程来描述Li^+离子扩散过程:

$$I_p=(2.69\times10^5)n^{1.5}AD_{Li^+}^{0.5}c_{Li^+}v^{0.5}$$

其中,I_p是CV曲线中的峰值电流,n是电荷转移数,A为活性电极的面积,D为锂离子扩散系数,c_{Li^+}为正极中Li^+的浓度,v为扫速[15]。锂离子迁移率可以通过比较I_p与v对应的关系,应用上述公式进行计算。图4c~4e为VN/S和MWCNT-VN/S电极的I_p与$v^{0.5}$的线性关系图。由图可知,二者的拟合直线中,MWCNT-VN/S电极的斜率均大于VN/S电极,曲线的斜率与Li^+扩散速度呈正相关的关系,由此可知,MWCNT-VN/S电极具有更快的Li^+扩散速率和良好的反应动力学特征。通过计算得到的D_{Li^+}如表1所示,对比二者的D_{Li^+}可知,后者的迁移系数均明显优异于前者,这一结果证明了MWCNT-VN/S电极更加有利于硫的氧化还原反应。

锂硫电池在充放电循环过程中存在容量损失现象,这也是锂硫电池无法像锂离子电池一样广泛

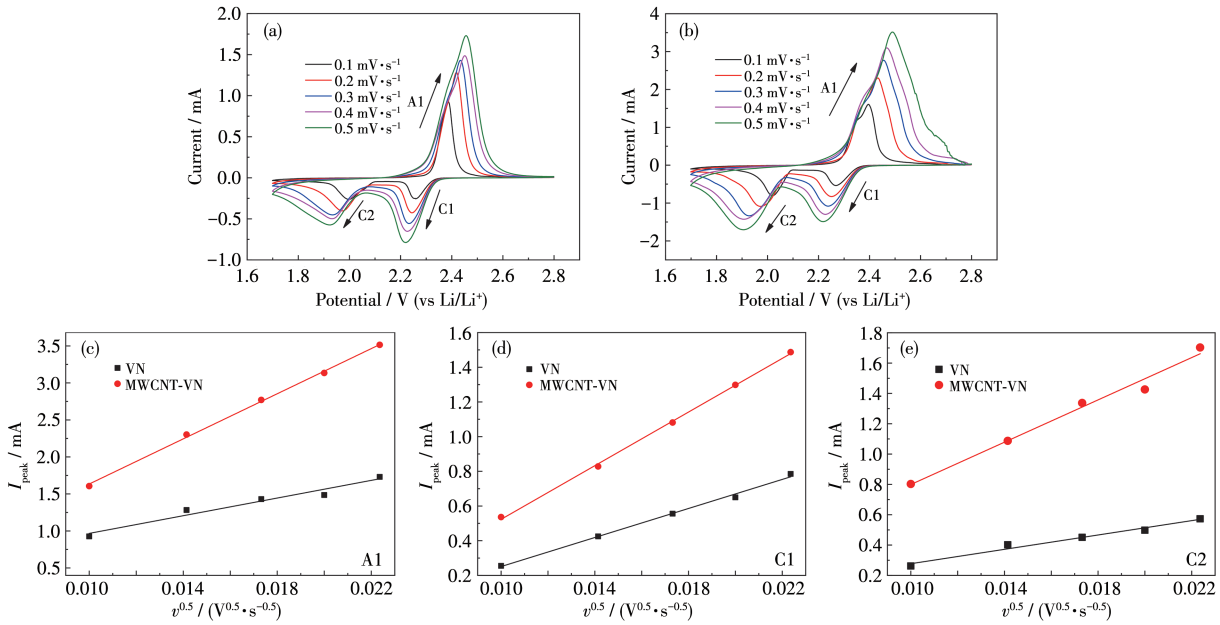

图4 (a) VN/S和(b) MWCNT-VN/S电极在0.1~0.5 mV·s^{-1}扫速下的CV曲线; (c~e) A1、C1、C2峰值电流对应线性拟合图

Fig.4 CV curves of (a) VN/S and (b) MWCNT-VN/S electrodes at scan rate of 0.1~0.5 mV·s^{-1}; (c~e) Peak current of A1, C1 and C2 corresponding to the linear fitting diagram

表1　拟合计算得到的D_{Li^+}

Table 1　D_{Li^+} obtained by fitting calculation

Sample	D_{Li^+} / (cm^2·s^{-1})		
	Peak A1	Peak C1	Peak C2
VN	4.82×10^{-9}	2.37×10^{-9}	7.57×10^{-10}
MWCNT-VN	3.14×10^{-8}	8.08×10^{-9}	6.58×10^{-9}

商用的原因。为此,我们对制备的正极进行了循环性能测试。首先对电池的倍率性能进行了对比测试,设置电压窗口为1.7~2.8 V,然后轮流在0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、3C电流密度下分别充放电10圈,之后将电流密度降回至0.2C,如图5a所示,随着电流密度的增加,二者比容量均呈阶梯式下降的趋势,且下降趋势一致,并且衰减幅度较小,而随着

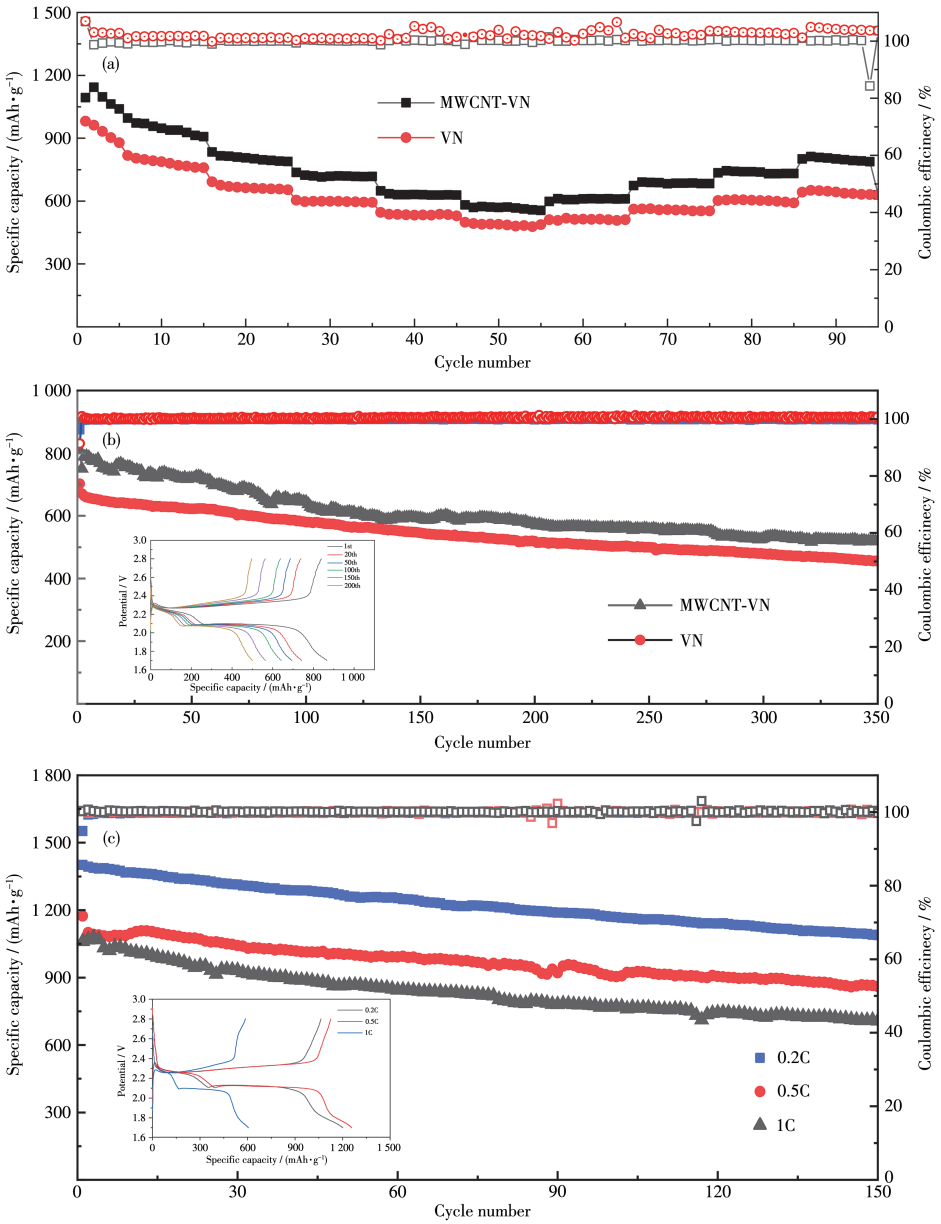

图5　(a) VN/S和MWCNT-VN/S电极的倍率性能; (b) 1C下电极的循环性能对比(插图为MWCNT-VN/S电极在不同循环圈数对应的充放电曲线); (c) MWCNT-VN/S电极在0.2C、0.5C、1C下的循环性能曲线(插图为不同倍率下充放电曲线)

Fig.5　(a) Rate properties of VN/S and MWCNT-VN/S electrodes; (b) Comparison of cycle performance of the electrods at 1C (Inset: charge-discharge curves of MWCNT-VN/S electrode at different cycle numbers); (c) Cyclic performance curves of MWCNT-VN/S electrode at 0.2C, 0.5C and 1C (Inset: charge-discharge curves at different rates)

电流密度逐渐减小，电池比容量持续回升。MWCNT-VN/S电极不论是在大电流还是小电流的情况下，比容量均大于VN/S电极，可以证明MWCNT-VN空心球复合结构的存在能够有效地提升锂硫电池的循环可逆性。在电势窗口为1.7~2.8 V、1C条件下对2种电池进行了350次的循环测试，如图5b所示，VN/S电极和MWCNT-VN/S电极的起始放电比容量分别为702.2和809.3 mAh·g^{-1}，经过350次循环之后，放电比容量分别为454.9和519.6 mAh·g^{-1}。计算可知二者每圈衰减率都为0.1%，说明该锂硫电池具有良好的长期循环稳定性。对比比容量和充放电效率可以看到，MWCNT-VN/S电极在不同倍率下的比容量都要高于VN/S电极，此外，在不同的电流密度时，MWCNT-VN/S电极的库仑效率比较稳定且接近100%，而VN/S电极出现明显的过充现象，特别是在大的电流密度下，当电流密度超过1C时，库仑效率超过100%而且波动较大。因此，MWCNT-VN/S电极的性能都明显优于单纯的VN/S电极，这是由于MWCNT的加入能够更加全面地提升电池的性能。接下来对MWCNT-VN/S电极进行了不同倍率下的长循环测试，如图5c所示，在0.2C、0.5C和1C下循环150圈后，电极都表现出相对较平稳的现象，并且库仑效率均接近100%。图5c插图表明MWCNT-VN/S电极的充放电平台保持稳定，即使在较大的倍率下，也能看到十分明显的充放电平台，同时可以观察到，在不同的电流密度下，MWCNT-VN/S电极存在相对较小的极化现象，表明该材料有利于改善硫正极的电化学动力学。众所周知，穿梭效应在较低电流下更为显着，该MWCNT-VN/S电极在0.2C下的循环过程非常稳定，进一步证明了其具有良好的循环稳定性。

3 结 论

通过溶剂热和退火的方法制备了直径范围在200~350 nm之间的VN空心球，在VN空心球上掺入MWCNT后得到MWCNT-VN复合材料。作为硫的主体材料，由于VN具有中空结构和稳定的晶体组成，可以有效地阻止硫电极的体积膨胀，防止硫正极在循环过程中的破损。并且这种中空的球形结构，在为硫提供储存空间的同时，不会过多地增加电池质量。VN作为一种强极性的材料，可以在循环过程中对多硫化物起到强效的吸附作用，提高硫的利用率和电池循环寿命。MWCNT的加入构建了一个完整的导电网络，进一步提高了电池正极的导电性。对比发现，MWCNT-VN/S正极相比于纯的VN/S具有更高的锂离子迁移率。在1C倍率下，VN/S正极与MWCNT-VN/S正极的起始容量分别为702.2和809.3 mAh·g^{-1}，并且长循环的每圈衰减量均小于0.1%。但MWCNT-VN/S正极具有更高的比容量和更稳定的循环性能。

参考文献：

[1] Wang C, Zhu X D, Mao Y C, Wang F, Gao X T, Qiu S Y, Le S R, Sun K N, Chuang W, Xiao D Z, Mao Y C, Fang W. *Chem. Commun.*, **2019**,**55**(9):1237-1240

[2] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, **2008**,**451**:652-657

[3] Pang Q, Liang X, Kwok C Y, Kulisch J, Nazar L F. *Adv. Energy Mater.*, **2017**,**7**:1601630

[4] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, Tarascon J M. *Nat. Mater.*, **2012**,**11**:19-29

[5] Chen Y Q, Zhang H Z, Xu W B, Yang X F, Yu Y, Li X F, Zhang H M. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**,**28**:1704987

[6] Tao X Y, Chen F, Xia Y, Huang H, Gan Y P, Chen X R, Zhang W K. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**:4513-4515

[7] Wang Y, Wang L, Tong M M, Zhao X J, Gao Y T, Fu H G. *Nanoscale*, **2018**,**10**:4311-4319

[8] Gao X T, Zhu X D, Gu L L, Wang C, Sun K N, Hou Y L. *Chem. Eng. J.*, **2019**,**378**:122189

[9] Liang X, Nazar L F. *ACS Nano*, **2016**,**10**:4192-4198

[10]Wang Z, Zhou L, Lou X W. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**:1903-1911

[11]Ma L B, Yuan H, Zhang W J, Zhu G Y, Wang Y R, Hu Y, Zhao P Y, Chen R P, Chen T, Liu J, Hu Z, Jin Z. *Nano Lett.*, **2017**,**17**:7839-7846

[12]Chen T, Ma L B, Cheng B R, Chen R P, Hu Y, Zhu G Y, Wang Y R, Liang J, Tie Z X, Liu J, Jin Z. *Nano Energy*, **2017**,**38**:239-248

[13]Gu L L, Gao J, Wang C, Qiu S Y, Wang K X, Gao X T, Sun K N, Zuo P J, Zhu X D. *J. Mater. Chem. A*, **2020**,**8**:20604-20611

[14]Zhang M, Yang Y, Zhang X H, Cheng M, Yuan H X, Amin K, Ahmad A, Mao L J, Yan W, Wei Z X. *Adv. Mater. Interfaces*, **2018**, **5**: 1800766

[15]Wang Y K, Zhang R F, Chen J, Wu H, Lu S Y, Wang K, Li H L, Harris C J, Xi K, Kumar R V, Ding S J. *Adv. Energy Mater.*, **2019**,**9**: 1900953