

# 负载 ZnS 的介孔炭复合硫正极材料的制备及性能研究

陈 龙, 刘景东, 张诗群

(福州大学 化学化工学院, 福州 350108)

**摘 要:** 为了获得高性能的锂硫电池正极材料, 采用先超声分散再进行热处理的方法制备了负载 ZnS 的介孔炭复合材料(ZnS/MC), 进而用热复合法获得负载有 ZnS 的介孔炭复合硫正极材料(ZnS/MC/S)。XRD、SEM、EDS 和 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线表明, 当 ZnS 含量低于 17wt%时, 通过超声波分散, ZnS 可以均匀负载到介孔炭中; 但热处理或提高 ZnS 含量时 ZnS 会发生聚集, 形成闪锌矿型 ZnS 晶相。循环伏安测试表明, ZnS 对多硫离子的氧化起促进作用; 充放电测试表明, ZnS/MC/S 电极的初始放电比容量为 1354.6 mAh/g, 首次充放电库仑效率为 98.7%; 50 次循环后容量仍有 650 mAh/g。

**关 键 词:** 锂硫电池; ZnS; 介孔炭; 超声波分散; 循环性能

中图分类号: TM912 文献标识码: A

## Preparation of Mesoporous Carbon/Sulfur Composite Loaded with ZnS and Its Property for Lithium-sulfur Batteries

CHEN Long, LIU Jing-Dong, ZHANG Shi-Qun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** With the aim to obtain high performance cathode materials for lithium-sulfur batteries, composite of mesoporous carbon (MC) loaded with ZnS (ZnS/MC) was prepared through ultrasonic dispersion and heat treatment. The as-prepared composite was blended with elemental sulfur by heating, then cathode materials (ZnS/MC/S) was obtained. The ZnS/MC composite was characterized by XRD, SEM, EDS and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms. The results showed that ZnS particle was uniformly loaded to the surface of MC through ultrasonic dispersion when content of ZnS was less than 17wt%. ZnS nanoparticles aggregated to form sphalerite ZnS by heat treatment or increasing content of ZnS. Cyclic voltammetry test showed that ZnS accelerated the oxidation process of polysulfides. Charge/discharge tests indicated that the initial discharge specific capacity was 1354.6 mAh/g, while the coulombic efficiency of the first charge and discharge was 98.7%. The capacity still remained 650 mAh/g after 50 cycles.

**Key words:** lithium sulfur battery; ZnS; mesoporous carbon; ultrasonic dispersion; cyclic performance

锂硫电池是一种成本低、安全性好和高比能的绿色可再充电电池<sup>[1]</sup>。单质硫的理论比容量为 1675 mAh/g (以硫完全还原成 Li<sub>2</sub>S 计算), 理论比能量达 2600 Wh/kg。硫来源丰富、价格便宜且对环境友好, 锂硫电池被认为是最具潜力的高比能

可再充电体系<sup>[2]</sup>。

但是锂硫电池存在的一些问题阻碍了它的应用: (1) 室温下单质硫是电子和离子绝缘体, 作为电极活性材料, 活化困难; (2) 放电过程中产生的中间产物易溶于有机电解液中, 产生“穿梭效

收稿日期: 2013-01-08; 收到修改稿日期: 2013-03-18

基金项目: 国家基础科学人才培养基金(J1103303)

National Science Foundation for Fostering Talents in Basic Research of China (J1103303)

作者简介: 陈 龙(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: 574278287@qq.com

通讯作者: 刘景东, 副教授. E-mail: ljd@fzu.edu.cn

应”,造成正极活性物质损失<sup>[3-5]</sup>。为了解决上述问题,人们在硫正极的改性方面做了大量工作,如采用高聚物与硫进行复合<sup>[6-7]</sup>、在硫表面涂饰导电性聚合物<sup>[8]</sup>、选择具有高比表面积的炭材料作为硫的载体<sup>[9-11]</sup>,使电池的循环性能得到提高。以往的研究只注意了炭基质材料的结构和形貌对含硫正极性能的影响,认为多孔的炭材料可提供高比表面积的电化学反应场所,同时起微容器的作用,抑制或减轻多硫离子的扩散,如能在多孔炭表面复合金属硫化物,有可能影响多硫离子参与的电化学反应过程,从而提高电池性能。

纳米颗粒的 ZnS 是一种典型的 II-VI 系半导体材料<sup>[12]</sup>,以介孔炭作为载体基质,将 ZnS 纳米粒子负载于介孔炭中,以介孔炭的孔洞来控制纳米团簇的生长,是一个很有前景的方案。负载 ZnS 的介孔炭仍旧保持着高度的多孔性,并且 ZnS 的表面活性状态得到改善,使得它可能对多硫离子的氧化还原反应起催化作用。本工作采用先超声分散再进行热处理的方法将 ZnS 负载在介孔炭上,再将负载 ZnS 的介孔炭与硫进行热复合制得正极复合材料,期望负载于介孔炭上的 ZnS 能够促进电极反应,从而改善电池的性能。

## 1 实验

### 1.1 负载 ZnS 的介孔炭(ZnS/MC)的制备

用文献[13]的方法合成介孔炭(MC)。按最终生成的 ZnS 与 MC 质量比为 1:5,适量称取相应质量的锌粉(A. R)与介孔炭,先让锌粉与盐酸(A. R)(稍过量)充分反应,生成氯化锌溶液,加入介孔炭浸渍,然后加入稍过量的硫化钠(A. R)沉淀反应生成硫化锌,超声振荡 12 h。用离心分离的方法,去除上层清液。

将上述沉淀物干燥,在玛瑙研钵中研磨均匀,得到热处理前的负载产物,记作 A。取适量 A 放入试管内,试管口熔封,在马弗炉中加热至 200℃保温 2 h,再升温至 300℃保温 3 h。待试管冷却到室温,敲破试管,得到黑色产物,将黑色产物放入玛瑙研钵中稍作研磨之后在 60℃下真空干燥 12 h,得到热处理样品,记作 ZnS/MC(17%)。用同样方法制备 ZnS 的质量百分数分别为 80%、67%、50%、33%的复合材料。

### 1.2 负载 ZnS 的介孔炭与硫的复合物 (ZnS/MC/S)、介孔炭和硫的复合物(MC/S)的制备

按质量比(3:7)称取 ZnS/MC 和硫(C.P.),在玛瑙研钵中混合研磨均匀之后,熔封于试管中,在马

弗炉中,加热至 155℃,保温 12 h,待试管冷却至室温后,打破试管,研磨均匀后将产物在 60℃下真空干燥 12 h,得到产物记作 ZnS/MC/S。

MC/S 的制备方法与上述类似,只是将原料 ZnS/MC 改为 MC。

### 1.3 样品的表征

在 HIROX SH-4000 型桌上型能谱仪上对样品进行能谱分析,工作电压为 20 kV,工作电流 110 mA,测试前对样品进行喷金处理。在  $\chi'$ Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪上对样品进行 XRD 分析,辐射源为 Cu K $\alpha$ 1 线,石墨单色器,  $\lambda=0.15418$  nm,工作电压为 35 kV,工作电流为 35 mA,扫描步长 0.02°,扫描速度 5°/min,扫描范围 10°~80°;在 Autosorb-1-C-TDC 型全自动比表面积和孔径分布分析仪(美国产)上,利用氮气吸附脱附法对样品的比表面积进行测定。

### 1.4 电化学性能

按文献[14]的方法进行正极片的制备与钮扣电池的组装。电解液为 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 的乙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚(体积比为 1:1)的混合溶液。

采用 CT2001A LAND 电池测试系统(武汉金诺),以 100 mA/g 的电流,进行恒流充放电测试,电压范围:1.5~3.0 V;在 CHI 660D 电化学工作站(上海辰华)上,以制得的正极片为工作电极,玻碳电极(GC)为参比电极,先以金属锂为对电极进行放电之后,再以不锈钢电极为对电极进行循环伏安测试,扫描速度为 0.1 mV/s,扫描电压的范围是-2.5~1 V(vs GC)。玻碳电极在测试前经过表面打磨,丙酮洗涤,后移入充满氩气的手套箱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与形貌分析

图 1 为介孔炭(MC)和加热前后 ZnS/MC 的电镜照片。从图 1 可以看到,合成的介孔炭呈颗粒状,无定形炭在粒径不同的颗粒之间以及大粒径的炭表面呈细小颗粒状散落分布。通过超声波分散复合 ZnS 后,ZnS 部分在颗粒状炭周围呈粉末状分布,部分分布于大颗粒炭表面(图 1(b))。通过 300℃复合后,ZnS 发生聚集,在颗粒状炭表面仍有粉末状的 ZnS(图 1(c))。这说明通过超声分散,ZnS 纳米粒子可以负载到介孔炭中。能谱分析数据显示,Zn、S 的含量分别为 1.31at%和 1.64at%,这是由于负载到介孔炭表面的 ZnS 是高反应活性的,小部分被氧化为单质硫,并附着于介孔炭的孔洞及表面。

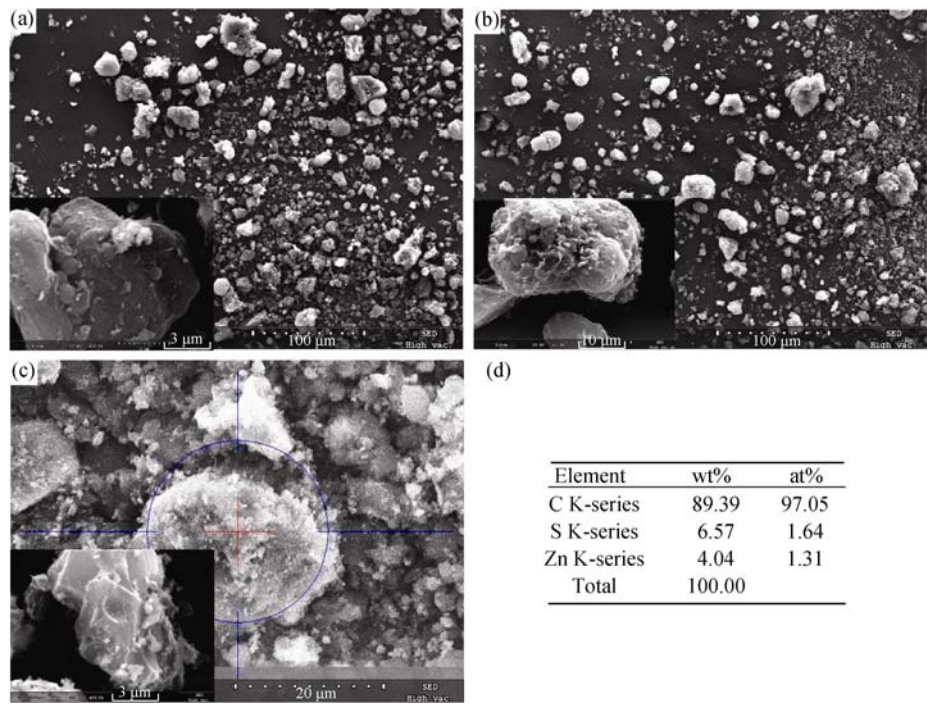


图 1 介孔炭(a), ZnS/MC(17%)加热前(b)和加热后(c)的 SEM 照片及(d)图(c)的能谱分析数据  
Fig. 1 SEM images of MC (a), ZnS/MC(17%) before heating (b) and after heating (c)  
The insets are corresponding higher magnification of a single MC particle, (d) corresponding EDS analysis of Fig.1(c)

图 2 是介孔炭和负载 ZnS 的介孔炭的 XRD 图谱。从图 2 可以看到, (1)、(2)、(4)这三个样品均在  $2\theta=20^{\circ}\sim30^{\circ}$  范围内, 形成较大的宽峰, 说明这三种样品都是无定形的物质。低含量比负载 ZnS 的样品没有出现 ZnS 的衍射峰, 说明 ZnS 没有形成独立晶相, 已均匀负载到 MC 上。ZnS/MC(17wt%)热处理前, 观察不到  $2\theta=23^{\circ}$  的硫(222)的衍射峰, 但在热处理后此峰出现, 这是由于负载的 ZnS 处于高比表面的炭表面, 反应活性大, 有部分 ZnS 分解生成单质硫。

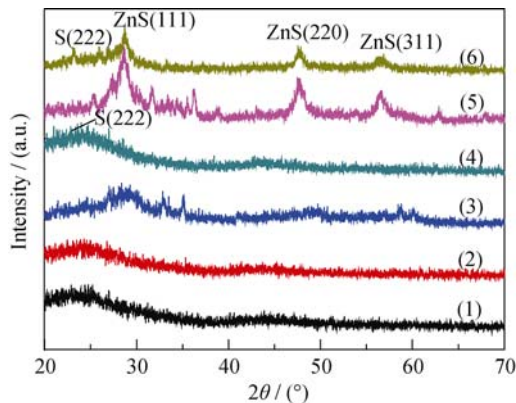


图 2 样品的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of samples  
(1) Mesoporous carbon; (2) ZnS/MC (17wt%) before heating; (3) ZnS/MC (50wt%) before heating; (4) ZnS/MC(17wt%) after heating ; (5) ZnS/MC (50wt%) after heating; (6) ZnS/MC/S(5wt%, 25wt%, 70wt%)

另外, 热处理后, 在  $2\theta=48.1^{\circ}$  出现了 ZnS (220) 衍射峰, 它的衍射峰在加大投料比时, 表现明显 (图 2(3)、(5)), 说明加热或增大 ZnS 含量, 都会出现 ZnS 的晶相 (闪纤矿型)。根据 Scherrer 公式计算, ZnS 晶粒热处理前的粒径为 17 nm, 热处理后约为 234 nm。

2.2 比表面积和孔径分析

从图 3 可知, 二者的吸附-脱附等温曲线中均有回环存在, 证明 MC 和 ZnS/MC 是多孔材料。MC 在比压为 0.4 附近斜率增大, 而 ZnS/MC 在此值附近斜率还很小, 并且在相同比压下 MC 的吸附体积均大于 ZnS/MC, MC 的回环面积大于 ZnS/MC。根据脱附分支, 分别用 BET 公式和 BJH 法分析样品的比表面积和孔径分布, 得到两个样品的孔结构的基本参数, 如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 负载 ZnS 后, 介孔炭的比表面积、平均孔径、孔容都减小, 这是由于 ZnS 不仅在球状炭表面分布, 部分已深入到炭孔洞内部。负

表 1 MC 和 ZnS/MC 的孔结构参数			
Table1 Pore parameters derived from N <sub>2</sub> adsorption data			
Samples	Surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore di- ameter/nm	Pore vol- ume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
MC	1023.6	3.66	1.092
ZnS/MC	376.0	3.22	0.601

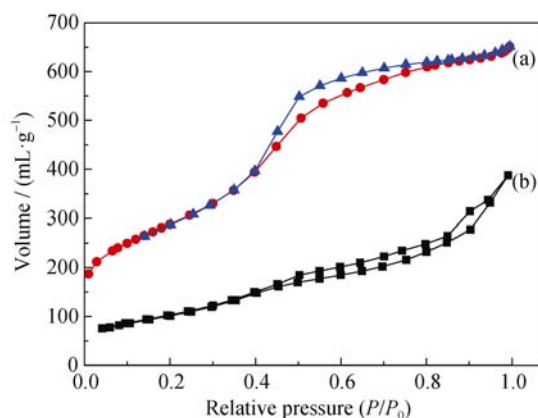


图 3 MC(a)和 ZnS/MC(b)的吸-脱附等温线

Fig. 3 Adsorption-desorption isothermal curves of MC (a) and ZnS/MC (b)

载 ZnS 的介孔炭仍旧保持着高度的多孔性, 高比表面的 ZnS 反应活性大。

## 2.3 电化学性能

### 2.3.1 循环伏安测试

图 4 是三种正极材料的循环伏安曲线。这三种电极在  $-1.7$  V (vs GC, 下同) 和  $-2.0$  V 均出现两个还原峰, 在  $0.5$  V 左右出现氧化峰, 表现出与多硫离子相似的电化学行为,  $0.5$  V 左右的氧化峰对应于多硫离子氧化为无定形态硫的反应<sup>[15]</sup>。由曲线 a 与曲线 b 比较可知, ZnS/MC/S 的  $0.7$  V 处氧化峰电流为  $1.3$  mA, 而 MC/S 在  $0.3$  V 处的氧化峰电流仅为  $0.6$  mA, 氧化峰电流的增大, 说明电极的可逆性增强。有报道认为,  $0$  V 以下硫电极未出现氧化电流峰是锂硫电池性能不佳的原因<sup>[16]</sup>, 而 ZnS/MC/S 电极在  $-0.6$  V 处出现一个弱的氧化电流峰, 说明 ZnS 的加入, 虽然降低了介孔炭基体的比表面积和孔径, 但 ZnS 可以促进多硫离子的氧化反应, 提高电极的可逆性, 进而提高电极的循环性能。由曲线 c 与曲线 b 比较可知,

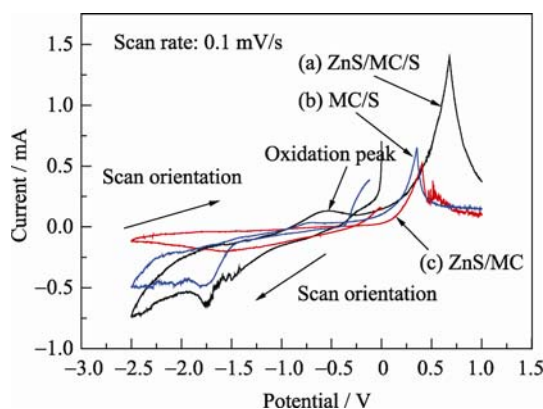


图 4 ZnS/MC/S(a)、MC/S(b)和 ZnS/MC(c)电极的循环伏安曲线  
Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of ZnS/MC/S (a), MC/S (b) and ZnS/MC (c) electrodes

ZnS/MC 的还原峰强度较小, 而氧化峰电流却与 MC/S 相当。这是因为还原峰强度与电解质溶液中总硫浓度成正比, ZnS/MC 只含有小部分由 ZnS 分解生成的单质硫, 总硫含量小, 故还原峰强度小。但 ZnS 均匀分散在介孔炭表面, 反应活性大, 对多硫离子氧化具有催化作用, 使其氧化峰电流与 MC/S 相当。

### 2.3.2 充放电测试

图 5 是两种不同电极的初始放电曲线和首次充放电曲线比较。从图 5(a) 可以看到, 不论是高电压平台还是低电压平台, ZnS/MC/S 电极的容量均大于 MC/S 电极的容量, 同时, ZnS/MC/S 电极在  $1.8$  V 处出现低电压平台, 初始放电比容量达到  $1354.6$  mAh/g, 在  $2.05$  V 处的平台容量为  $1044.7$  mAh/g。两者的首次充放电曲线(图 5(b))显示出, ZnS/MC/S 电极的充放电比容量都有所提高, 首次充电比容量达到  $1034.8$  mAh/g, 放电比容量达到  $1021.4$  mAh/g, 库仑效率高达  $98.7\%$ 。

图 6 是两种电极循环稳定性对比。从图 6 可以看出, ZnS/MC/S 电极的循环稳定性和容量都得到显著提高, 50 次循环之后, 容量仍有  $650.0$  mAh/g, 容量保持率为  $64\%$ 。这说明 ZnS 的存在对提高电极反

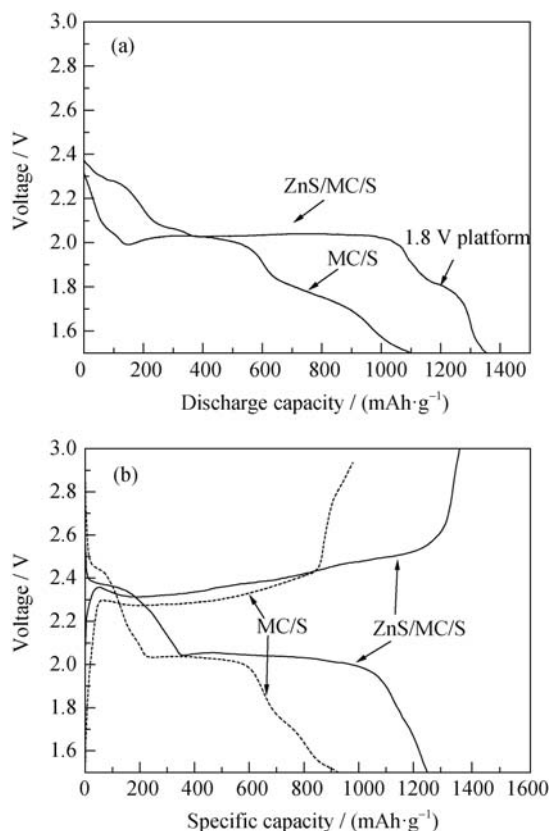


图 5 ZnS/MC/S 电极和 MC/S 的初始放电曲线和首次充放电曲线

Fig. 5 Initial discharge and the first charge-discharge curves of two different electrodes



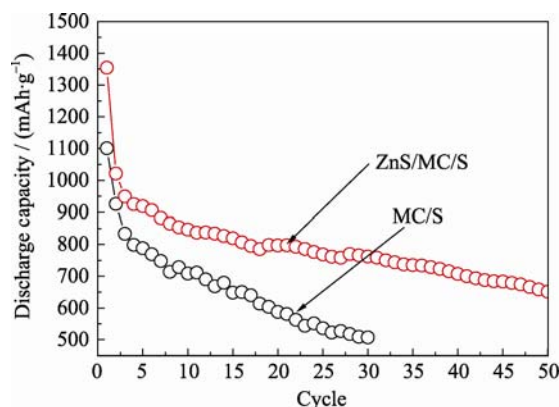


图 6 两种电极的循环稳定性

Fig. 6 Cycle stability of two different electrodes

应的可逆性有促进作用, 在改善电极性能方面作用明显。

### 3 结论

采用超声波分散可以将 ZnS 负载到介孔炭中, 但 ZnS 含量超过 17wt%, 或者加热时将出现 ZnS 的晶相。ZnS 主要以纳米微粒形式分布于介孔炭表面和孔洞, 有部分分布于球状炭间隙。负载于介孔炭中的 ZnS 纳米粒子有着高比表面, 可以促进多硫离子的氧化反应, 提高电极的库仑效率; 与介孔炭复合硫正极材料相比, 负载 ZnS 的介孔炭复合硫正极材料对锂硫电池的比容量和循环稳定性有明显提高。

### 参考文献:

- [1] LIANG Xiao, Wen Zhao-Yin, LIU Yu. Research progress of high performance lithium sulfur battery materials. *Chemical Progress*, 2011, **23(2/3)**: 520–526.
- [2] JI Xiu-Lei, Nazar Linda F. Advances in Li-S batteries. *Journal of Material Chemistry*, 2010, **20(44)**: 9821–9826.
- [3] Mikhaylik Yury V, Akridge James R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, **151(11)**: A1969–A1976.
- [4] Cheon Sang-Eun, Ko Ki-Seok, Cho Ji-Hoon, *et al.* Rechargeable lithium sulfur battery I. Structural change of sulfur cathode during discharge and charge. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150(6)**: A796–A799.
- [5] Cheon Sang-Eun, Ko Ki-Seok, Cho Ji-Hoon, *et al.* Rechargeable lithium sulfur battery II. Rate capability and cycle characteristics. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150(6)**: A800–A805.
- [6] Wang J, Chen J, Konstantinov K, *et al.* Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochimica Acta*, 2006, **51(22)**: 4634–4638.
- [7] SUN Ming-Ming, ZHANG Shi-Chao, JING Tao, *et al.* Nano-wire networks of sulfur-polypyrrole composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochem. Commun.*, 2008, **10(12)**: 1819–1822.
- [8] DUAN Li, LU Jia-Chun, LIU Wen-Yuan, *et al.* Fabrication of conductive polymer-coated sulfur composite cathode materials based on layer-by-layer assembly for rechargeable lithium-sulfur batteries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, **414(23)**: 98–103.
- [9] GUO Ju-Chen, XU Yun-Hua, WANG Chun-Sheng. Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries. *Nano Letter*, 2011, **11(10)**: 4288–4294.
- [10] ZHENG Guang-Yuan, YANG Yuan, Cha Judy J, *et al.* Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries. *Nano Letter*, 2011, **11(7)**: 4462–4467.
- [11] Jayaprakash N, Shen J, Moganty Surya S, *et al.* Porous hollow Carbon@Sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, **50(26)**: 5904–5908.
- [12] Dimos K, Koutselas I B, Karakassides M A. Synthesis and characterization of ZnS nanosized semiconductor particles within mesoporous solids. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110(45)**: 22339–22345.
- [13] JI Xiu-Lei, Lee Kyu Tae, Nazar Linda F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nature Materials*, 2009, **8(6)**: 500–506.
- [14] LIU Hui, YUE Xin, LIU Jing-Dong. Effect of montmorillonite on the performance of mesoporous carbon/sulfur composite electrode. *Battery*, 2012, **42(4)**: 186–188.
- [15] Yamin H, Penciner J, Gorenstein A, *et al.* The electrochemical behavior of polysulfides in tetrahydrofuran. *Journal of Power Sources*, 1985, **14(2)**: 129–134.
- [16] Yamin H, Gorenstein A, Penciner J, *et al.* Lithium sulfur battery oxidation/reduction mechanisms of polysulfides in THF Solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, **135(5)**: 1045–1048.