

2013-06-28

## Preparation and Electrochemical Performance of Hollow Carbon Spheres/Sulfur Composite

Jun ZANG

Hang QIAN

Er-man ZENG

Juan-ni FU

Ming-sen ZHENG

Quan-feng DONG

---

### Recommended Citation

Jun ZANG, Hang QIAN, Er-man ZENG, Juan-ni FU, Ming-sen ZHENG, Quan-feng DONG. Preparation and Electrochemical Performance of Hollow Carbon Spheres/Sulfur Composite[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(3): Article 1.

DOI: 10.61558/2993-074X.2948

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss3/1>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 碳空心球/硫复合材料制备和电化学性能研究

臧俊<sup>1</sup>, 钱航<sup>1</sup>, 曾尔曼<sup>2</sup>, 付娟妮<sup>2</sup>, 郑明森<sup>1</sup>, 董全峰<sup>1\*</sup>

(1. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005;

2. 厦门产业技术研究院, 福建 厦门, 361001)

**摘要:** 采用 PMMA 为模板制备碳空心球材料, 并以碳空心球材料为导电骨架与硫材料复合制得碳空心球/硫复合材料. SEM 和 TEM 照片显示, 硫材料能均匀地填充在碳空心球的孔道和腔体内部. 采用恒电流充放电测试碳空心球/硫复合电极的电化学性能. 结果表明, 在  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下, 碳空心球/硫复合电极可逆放电容量分别为  $1145 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $824 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $702 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $586 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $395 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 呈现出较优异的倍率循环寿命.

**关键词:** 碳空心球; 锂硫电池; 复合材料

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

单质硫比容量高 ( $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )、价格低廉, 与金属锂负极构成的锂硫电池的理论比能量高达  $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 目前被视为最高理论容量的二次电池体系<sup>[1-3]</sup>. 然而, 硫材料极低的电子电导率、电化学活性以及多硫化物的穿梭效应, 严重制约了锂硫电池的商品化. 改善硫材料电化学性能主要选取导电材料(如碳纳米管<sup>[4]</sup>、石墨烯<sup>[5]</sup>等)与硫材料复合, 以期提高其电子电导率<sup>[6-7]</sup>. Nazar 等<sup>[8]</sup>指出碳材料的孔结构对硫材料的电化学性能有较大影响. 艾新平等<sup>[9]</sup>也发现介孔碳材料能有效地提高硫材料的电化学活性, 限制硫中间产物的流失. 球形化材料易加工、压实密度高, 因此锂离子电池材料多倾向选用球形化材料. 空心碳球有丰富的孔结构、高电导率、可控孔容和均匀的尺寸, 是制备球形化硫/碳复合材料的理想骨架材料.

本文用模板法<sup>[10-12]</sup>制备碳空心球材料, 将硫填充于壳壁及空腔内, 得到高硫含量的硫碳复合材料. 空心碳球的结构可有效地保证材料的高容量, 又可提高其电子电导, 降低硫的溶解和穿梭效应, 以期改善电极的电化学性能.

## 1 实验

### 1.1 材料的制备

以 PMMA 为模板合成碳空心球. 首先将  $1.375$

$\text{g}$  间苯二酚溶于一定量的三次水中搅拌均匀, 按摩尔比 1:2 加入甲醛溶液, 同时加入  $70 \text{ mL}$  PMMA 乳液, 搅拌均匀后密封, 将该物转入  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱恒温  $3 \text{ d}$ . 取出块状固体置于管式炉中, 在氮气保护下升温至  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , 恒温  $1 \text{ h}$  即得碳空心球材料.

将质量比为 1:3 的空心球和升华硫放入称量瓶中置入烘箱,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温反应  $6 \text{ h}$ . 将该反应样品用 THF 冲洗, 即得碳空心球/硫复合材料.

### 1.2 形貌与物相分析

使用 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司) 和 JEM-2100  $200 \text{ kV}$  高分辨透射电镜 (TEM, 日本电子株式会社) 观察材料的形貌. 使用 Tristar 3000 型全自动比表面物理吸附仪 (美国 Micro meritics 公司) 测定  $77 \text{ K}$  下  $\text{N}_2$  在材料的吸附脱附曲线.

### 1.3 电池的测试

按质量比 8:1:1 将碳空心球/硫复合材料、Super P 和 LA 水性粘结剂调浆, 均匀地涂在铝箔上, 真空干燥  $8 \text{ h}$ , 与金属锂片负极、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$  (体积比 1:1:1) 电解液和 Celgard 2400 隔膜, 在氮气气氛手套箱中组装成 CR2016 型扣式电池. 在新威测试仪上测试电池的充放电, 充放电电位区间  $1.5 \sim 3.0 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). 碳

收稿日期: 2012-10-12, 修订日期: 2013-01-23 \* 通讯作者, Tel: (86-592)2185905, E-mail: qfdong@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 200933005, No. 21021002)、973 项目 (No. 2009CB220102) 和厦门市纯电动汽车重大专项 (No. 3502Z20121002) 资助

空心球/硫复合材料的容量仅以硫计。

## 2 结果与讨论

图 1 给出了碳空心球的  $N_2$  吸脱附等温曲线(A)和孔径分布曲线(B)。从图 1 看出,其吸脱附曲线在较高的相对压力处呈现清晰的滞后环,表明碳空心球有明显的介/微孔结构,所制备碳空心球的孔径尺寸主要集中于 10 nm 以内。经计算,碳空心球的比表面为  $526.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔容为  $0.348 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,而与硫复合后,复合材料的比表面下降到  $20.24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔容下降至  $0.040 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (见图 1B 内置图),表明硫材料填充进了碳空心球的孔中。

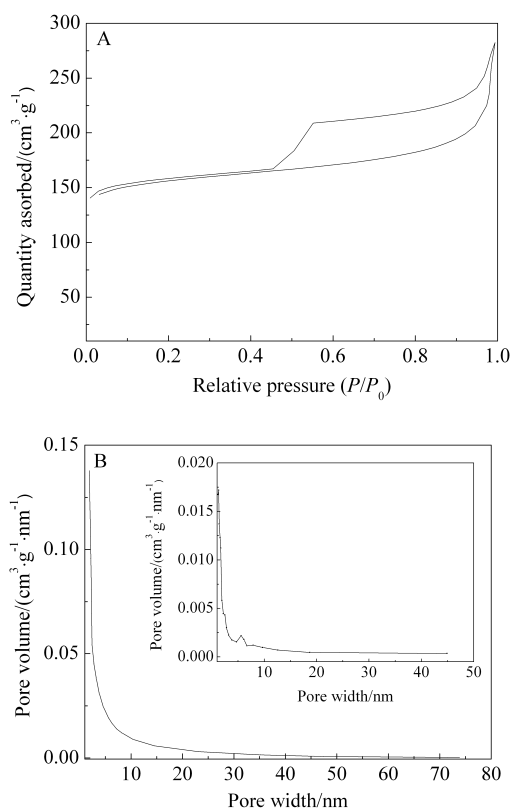


图 1 碳空心球的  $N_2$  吸脱附等温曲线(A)和孔径分布曲线(B, 内置图为碳空心球/硫复合材料孔径分布)  
Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distributions curves (B) of hollow carbon spheres and hollow carbon spheres/sulfur composite (inset)

图 2 给出碳空心球材料(A)和碳空心球/硫复合材料(B)的 SEM 照片。从图 2 可见,采用 PMMA 模板法制备的碳空心球材料大小均一,直径在 260 nm 左右。与硫材料复合后,碳空心球材料形貌并

没有发生改变,尺寸亦没有明显变化,同时也不存在其它类型结构的硫。这一结果表明硫材料主要存在于碳空心球结构内。为进一步了解硫材料在碳空心球中的分布情况,又进行了碳空心球和碳空心球/硫复合材料的 TEM 表征(见图 2A', 2B')。从图中可以清晰地观察到碳空心球材料的空心结构,其碳空心球的壳厚 30 nm 左右,与硫材料复合后,碳空心球的大小及壳厚无明显变化,硫材料主要填充在碳空心球壳壁和空腔内。

图 3 给出碳空心球/硫复合材料在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的首次周期充放电曲线,电压区间 1.5

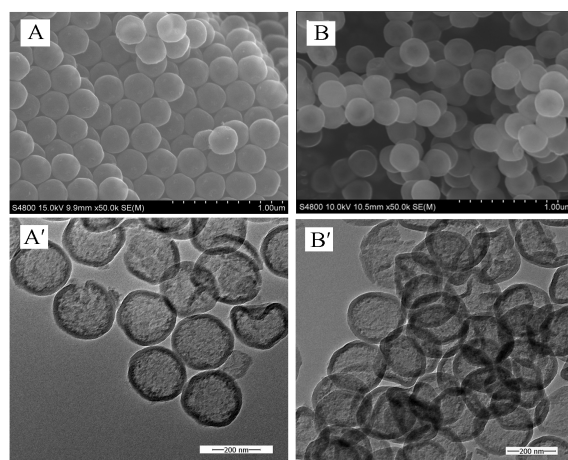


图 2 碳空心球(A, A')和碳空心球/硫复合材料(B, B')的 SEM 照片和 TEM 照片  
Fig. 2 SEM and TEM images of hollow carbon spheres (A, A') and hollow carbon spheres/sulfur composite (B, B')

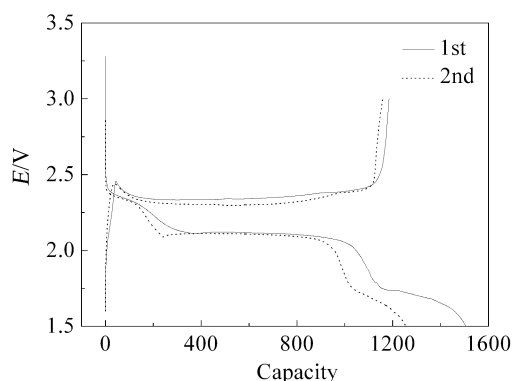


图 3 CR2016 扣式电池碳空心球/硫复合电极  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度首、次周期充放电曲线  
Fig. 3 The 1st and 2nd discharging-charging curves of hollow carbon spheres/sulfur composite at a current density of  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

~ 3.0 V. 从图可知, 碳空心球/硫复合材料的首周期放电容量可以达到  $1506 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 为 90% 理论容量. 但碳空心球/硫复合电极的首周期可逆容量较低, 次周期放电容量迅速下降至  $1255 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 可以推测不可逆容量损失源于不可逆  $\text{Li}_2\text{S}$  产物的形成, 也可能属于化成效果. 此后电极充放电效率就趋于稳定 (99% 以上), 这不可逆过程可能与硫和碳材料的相互作用有关.

图 4 为碳空心球/硫复合电极的倍率循环寿命曲线, 从  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  逐步升至  $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , 而后又调回至  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ , 每个倍率各充放 5 周期. 从图 4 可知, 在  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下, 碳空心球/硫复合电极第 5 周期的可逆放电容量分别为  $1145 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $824 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $702 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $586 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $395 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 呈现出优异的倍率性能. 经过 30 周期倍率循环后, 碳空心球/硫复合电极容量仍保持于  $1050 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均每周期容量衰减为 0.33%, 表现出了较优的循环寿命.

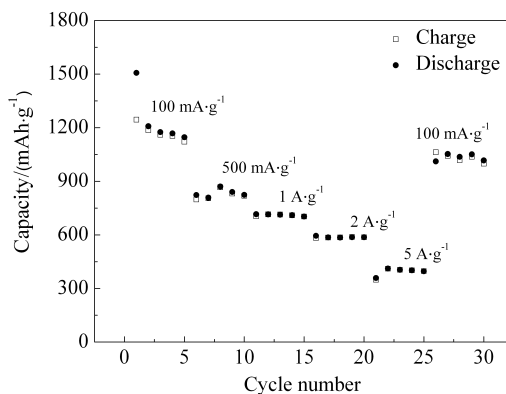


图 4 CR2016 扣式电池碳空心球/硫复合电极的倍率循环寿命曲线

Fig. 4 Rate and cycle performance of hollow carbon spheres/sulfur composite

### 3 结 论

高比表面积和孔容的碳空心球是硫材料良好的骨架复合材料. 硫与碳空心球复合电极具有良好的倍率循环寿命. 在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下, 碳空心球/硫复合电极放电容量分别为  $702 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $586 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $395 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下平均每周期容量衰减率 0.33%.

### 参考文献(References):

- [1] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature Materials, 2012, 11: 19-29.
- [2] Manthiram A, Fu Y, Su Y S. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1125-1134.
- [3] Lai C, Gao X P, Zhang B, et al. Synthesis and electrochemical performance of sulfur/highly porous carbon composites[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(11): 4712-4716.
- [4] Zhou G M, Wang D W, Li F, et al. A flexible nanostructured sulphur-carbon nanotube cathode with high rate performance for Li-S batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(10): 8901-8906.
- [5] Evers S, Nazar L F. Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction: A cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content[J]. Chemical Communications, 2012, 48(9): 1233-1235.
- [6] Schuster J, Guang H, Mandlmeier B, et al. Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high porosity for lithium-sulfur batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(15): 3591-3595.
- [7] Wang C(王翀), Chen J J(陈嘉嘉), She Q J(佘秋洁), et al. A high performance sulfur/carbon xerogel composite in lithium sulfur battery application[J]. Journal of Electrochemistry, 2010, 16(2): 168-171.
- [8] Ji X, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. Nature Materials, 2009, 8(6): 500-506.
- [9] Zhang W H(张文华), Chen Y(陈瑶), Ai X P(艾新平), et al. Preparation and characterization of sulfur/mesoporous carbon composite cathodes[J]. Journal of Electrochemistry, 2010, 16(1): 16-19.
- [10] Yan H W, Blanford, C F, Lytle J C, et al. Influence of processing conditions on structures of 3D ordered macroporous metals prepared by colloidal crystal templating[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(11): 4314-4321.
- [11] Jayaprakash N, Shen J, Moganty S S, et al. Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(26): 5904-5908.
- [12] Wang Z Y, Zhou L, Lou X W. Metal oxide hollow nanostructures for lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2012, 24(14): 1903-1911.

## Preparation and Electrochemical Performance of Hollow Carbon Spheres/Sulfur Composite

ZANG Jun<sup>1</sup>, QIAN Hang<sup>1</sup>, ZENG Er-man<sup>2</sup>, FU Juan-ni<sup>2</sup>, ZHENG Ming-sen<sup>1</sup>, DONG Quan-feng<sup>1\*</sup>

(1. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;*  
2. *Amoy Institute of Technovation, Xiamen 361001, Fujian, China*)

**Abstract:** Hollow carbon spheres were prepared by the PMMA template. Hollow carbon spheres/sulfur composite was made from sulfur and hollow carbon spheres as a conducting framework. The results of SEM and TEM showed that sulfur was uniformly filled in both of the shell and hollow core of hollow carbon spheres. The electrochemical performance of hollow carbon spheres/sulfur composite was characterized by the charge/discharge method. The results showed the excellent rate and cycle performance of hollow carbon spheres/sulfur composite. The reversible capacities of hollow carbon spheres/sulfur composite are 1145 mAh·g<sup>-1</sup>, 824 mAh·g<sup>-1</sup>, 702 mAh·g<sup>-1</sup>, 586 mAh·g<sup>-1</sup> and 395 mAh·g<sup>-1</sup> at the current densities of 100 mA·g<sup>-1</sup>, 500 mA·g<sup>-1</sup>, 1 A·g<sup>-1</sup>, 2 A·g<sup>-1</sup> and 5 A·g<sup>-1</sup>, respectively.

**Key words:** hollow carbon sphere; lithium-sulfur batteries; composite