

沥青多孔炭@C₃N₄ 复合载硫体制备及锂硫电池电化学性能董 伟^{1,2}, 李 粟¹, 赵美娜¹, 孟令强¹, 杨 芳^{1,2}, 洪晓东³, 吴晓光^{1,2}, 纪凌泉¹, 沈 丁^{1,2}, 杨绍斌^{1,2}

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁省矿物高值化与储能材料重点实验室, 辽宁 阜新 123000; 3. 佛山科学技术学院材料科学与氢能学院, 广东 佛山 528000)

摘 要: 锂硫电池具有比容量高、能量密度大、环境友好等优点, 是一种有前途的储能体系, 但穿梭效应和导电性差等问题严重限制锂硫电池的发展。通过模板法制备了沥青多孔碳材料, 通过与尿素混合后高温分解, 成功制备了沥青多孔炭与 C₃N₄ 的复合载硫材料(AC/C₃N₄)。沥青多孔碳比表面积大、孔隙率高且导电性良好, 有利于对多硫化物的捕获和电解质的渗透, 加速了 Li⁺ 和电子的传输。极性 C₃N₄ 粘附在多孔碳表面和孔隙, 有效提高材料对可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8)的吸附和催化, 减少穿梭效应, 保证了长循环的稳定性。载硫后获得的正极材料(AC/C₃N₄/S)在 1 C 电流密度下的首次放电容量为 857 mA·h/g, 循环 400 圈后容量仍剩余 507 mA·h/g。在 2 C 电流密度下循环 500 圈后容量仍剩余 495 mA·h/g, 每圈容量衰减率为 0.04%, 具有良好的大电流循环性能。AC/C₃N₄/S 在 0.2、0.5、1.0、2.0、4.0 C 和 0.2 C 电流密度下平均放电比容量为 986、815、736、640、520 mA·h/g 和 859 mA·h/g, 倍率性能良好。

关键词: 锂硫电池; 氮化碳; 多孔炭; 复合材料

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0030-16

网络出版时间: 2023-12-08



随着科技的发展, 便携式电子产品和新能源交通工具给人的生活带来很多便利, 同时也对储能器件容量提出了更高的要求^[1]。商用锂离子电池已逐渐接近其理论容量。与现有的锂离子电池相比, 锂硫电池具有能量密度高、环境友好、储量丰富以及价格低廉等优点, 是一种很有前途的储能体系^[2-3]。然而锂硫电池在正极方面存在导电性差、充放电过程中体积变化大以及多硫化锂溶解引起的穿梭效应等问题, 这些问题限制了锂硫电池的发展^[4-6]。

针对锂硫电池正极存在的问题, 人们已经展开了大量研究, 其中行之有效的的方法之一便是采用载硫材料。以碳材料为载硫体, 制备硫炭复合正极材料是研究的热点。研究过的载硫碳材料有石墨烯^[7]、碳纳米管^[8]、多孔炭^[9]和碳纤维^[10]等。其中多孔炭材料具有导电性好、孔隙率大、比表面积大、资源丰富价以及格低廉等特点, 可以提高单质硫的负载量、提高正极材料导电性、抑制可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8)的溶解, 缓解充放电过程中的体积

膨胀。按照孔径的大小, 孔可以分三类, 分别为微孔(<2 nm)、介孔(2~50 nm)和大孔(>100 nm)。介孔炭材料具有大的比表面积和合适的孔径大小, 可以储存较多的活性物质硫, 有效的将活性物质束缚在孔内, 并且可以加快离子的扩散^[11-12]。Nazar 等^[13]制备了有序介孔炭(CMK-3)与硫的复合材料作为正极材料, 在 0.1 C 电流密度下首次放电比容量为 1005 mA·h/g, 循环 20 次后仍然剩余 800 mA·h/g。马等^[14]制备了碳纳米管/介孔炭@S 的正极材料在 0.2 C 倍率下首次放电容量为 1295 mA·h/g, 循环 200 次后剩余 653 mA·h/g, 每圈容量衰减率为 0.24%。虽然介孔炭材料作为载硫体在锂硫电池性能提升方面起到了一定的作用, 但是碳材料的非极性与极性可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8)之间的相互作用较弱, 无法长期有效的抑制可溶性多硫化锂的溶解, 于是研究人员又开发了极性吸附材料。目前研究较多的极性吸附材料有金属氧化物^[15-16]、氢氧化物^[17-18]、氮化物^[19-20]、硫化物^[21-22]、非金属氧化物^[23-24]和杂原子掺杂碳材

收稿日期: 2023-05-22。 修订日期: 2023-06-25。

基金项目: 国家自然科学基金(21808095), 辽宁省教育厅基本科研项目(LJKZ0339, LJKMZ20220669), 辽宁省应用基础研究计划项目(2023JH2/101300213)。

第一作者: 董 伟(1986—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 杨绍斌(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-05-22. Revised date: 2023-06-25.

First author: DONG Wei (1986—), male, Associate Professor.

E-mail: lgddongwei@163.com

Correspondent author: YANG Shaobin (1963—), male, Professor.

E-mail: lgdysb@163.com

料^[25-26]等。通过杂原子掺杂修饰炭骨架可以在保证导电性的同时,一定程度上提高对可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)的吸附能力,显著缓解正极材料的穿梭效应。Qiu 等^[27]通过对石墨烯进行氮掺杂发现在 0.5 C 电流密度下首次放电比容量为 1 030 mA·h/g, 循环 100 次后容量仍剩余 830 mA·h/g。他们通过计算证明了吡啶氮与可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)的结合能最大,对穿梭效应的抑制效果最明显。C₃N₄ 中氮元素具有高达 55.1% 的高原子百分比,且以吡啶氮为主、制备方法简单且成本低,被人们广泛研究^[28],如 C₃N₄^[29-30]、多孔石墨烯/C₃N₄^[31-32]和碳纳米管/C₃N₄^[33-34]等,也有关于 C₃N₄^[35]和 C₃N₄/石墨烯^[36]作为隔膜提高锂硫电池循环性能的报道。Zhang 等^[37]采用热聚合的方法将 C₃N₄ 薄片与碳布结合作为载硫体,制备了高性能锂硫电池正极材料,在 0.5 C 电流密度下循环 150 圈后,仍剩余 770 mA·h/g 的比容量,表现出良好的应用前景。Zou 等^[38]制备了氮掺杂多孔碳涂层石墨氮化碳异质结(g-C₃N₄/g-C₃N₄@C)复合材料,g-C₃N₄/g-C₃N₄ 异质结和高导电多孔碳作为硫主体的有效界面粘附。该复合材料 1 C 时的初始比容量为 752 mA·h/g,400 次循环后的可逆容量为 496 mA·h/g,在 2 C 电流密度下循环 500 圈后比容量为 468 mA·h/g。

介孔碳通常制备工艺复杂,成本较高,如上述提到的 CMK-3、碳纳米管等。为了降低制备成本,获得适合产业化的锂硫电池正极材料,选用廉价的沥青作为介孔碳前驱体。基于上述 C₃N₄ 廉价易得且具有前景的性能,提出 C₃N₄ 修饰沥青介孔炭复合材料,作为锂硫复合电池载硫体。所制备的沥青介孔炭具有合适的孔隙结构,可以负载大部分的硫,物理吸附可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8),还可以为充放电过程中硫的体积膨胀提供缓冲空间。复合材料上的片层状 C₃N₄ 紧紧包裹在沥青多孔炭的表面和间隙,可以有效吸附和催化可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8),防止可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)在正负极之间的穿梭。同时,该复合材料具有成本低廉、制备简单以及可以大规模生产的优点。C₃N₄ 修饰沥青介孔炭复合材料载硫后,在 1 C 电流密度下的首次放电容量为 857 mA·h/g,循环 400 圈后容量仍剩余 507 mA·h/g,在 2 C 电流密度下循环 500 圈后容量仍剩余 495 mA·h/g,具有良好的大电流充放电性能。

1 实验

1.1 样品制备

首先采用质量分数为 5% 的硅烷偶联剂(KH550)水溶液对纳米 SiO₂ 粉末进行表面处理,然后将处理好后的 SiO₂ 粉末与沥青粉按照质量比 1:1 研磨混合均匀。将混合好的粉末放在管式炉中,以 3 °C/min 升温至 800 °C 保温 2 h,整个过程在 30 mL/min 的氩气气氛中。冷却至室温后用氢氟酸洗涤 3 次,去除 SiO₂ 模板,获得多孔碳材料,标记为 AC。将获得的多孔碳材料与尿素按照 5:1 的比例混合均匀,加入一定量的去离子水,搅拌 2 h 后烘干。将获得的混合物放入到管式炉中,在氩气气氛中于 550 °C 处理 2 h,获得多孔碳和 C₃N₄ 复合材料,标记为 AC/C₃N₄。

重复以上步骤,在只加入尿素的情况下进行 550 °C 煅烧获得 C₃N₄。

将制得的 C₃N₄、AC 和 AC/C₃N₄ 3 个样品与升华硫粉末按照 40:60 的比例混合均匀,置于密闭的反应釜中 155 °C 保温 12 h 获得的正极材料活性物质,分别标记为 C₃N₄/S、AC/S 和 AC/C₃N₄/S。

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射(XRD, XRD-6000)进行结构表征。采用 X 射线光电子能谱分析(ESCALAB250)测定材料的表面成分。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F)和透射电子显微镜(TEM, JEOL2100F)进行表面形态表征。采用氮气吸脱附测试(BET, Autosorb-IQ)测量比表面积。采用热重分析仪(TGA-8000, perkinelmer 公司)测定含硫量。采用拉曼光谱仪(Senterra R200-L, Bruke Optics 公司)进行样品结构分析。

1.3 电化学测试

工作电极由活性材料、炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按照 8:1:1 制浆,用 N-甲基吡咯烷酮调节浆料的黏度,铝箔为集流体。在鼓风烘箱 60 °C 烘 12 h 后,切成直径为 16 mm 的圆片,获得极片。每个极片的硫负载量通常为(2.0±0.1) mg/cm²。采用锂片为对电极,Cellgard-2400 为隔膜。电解液由 1 mol/L 双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)、0.2 mol/L 硝酸锂(LiNO₃),体积比为 1:1 的 1,3-二氧戊环(DOL)和 1,2-二甲氧基乙烷(DME)溶剂组成,电池壳采用 2025 纽扣电池壳,在充满氩气的手套箱中组装成电池。采用新威恒流充放电测试仪测试,电压范围为 1.7~2.8 V。采用上海辰华电化学工作站 CHI660E 测

试循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)。CV 的电压扫描范围为 1.7~2.8 V, 扫速为 2 mV/s, EIS 频率范围为 0.01~100.00 kHz, 振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

硅烷偶联剂含有水解性官能基和有机官能基, 其化学式可以写为 $YR-Si(OR)_3$, 其中 Y 代表有机官能团, OR 表示水解性官能团。水解性官能团可以和无机物发生反应, 有机官能团可以同有机物结

合。经过 KH550 处理后的 SiO_2 和沥青粉的均匀混合物, 在加热过程中, 沥青逐渐熔化。由相似相溶原理可知, SiO_2 经过硅烷偶联剂处理之后, 使得原本不相溶的沥青和 SiO_2 很好的相溶。将碳化后的材料用 HF 去除 SiO_2 模板后, 获得孔隙均匀的多孔碳材料。将多孔碳材料与尿素混合均匀, 经过 550 °C 处理 2 h, 得到多孔碳和 C_3N_4 的复合材料 AC/ C_3N_4 (见图 1a)。图 1b 为尿素高温热解成 C_3N_4 合成步骤示意图, 及其表面形貌。图 1c 为 AC/ C_3N_4 合成原理图。

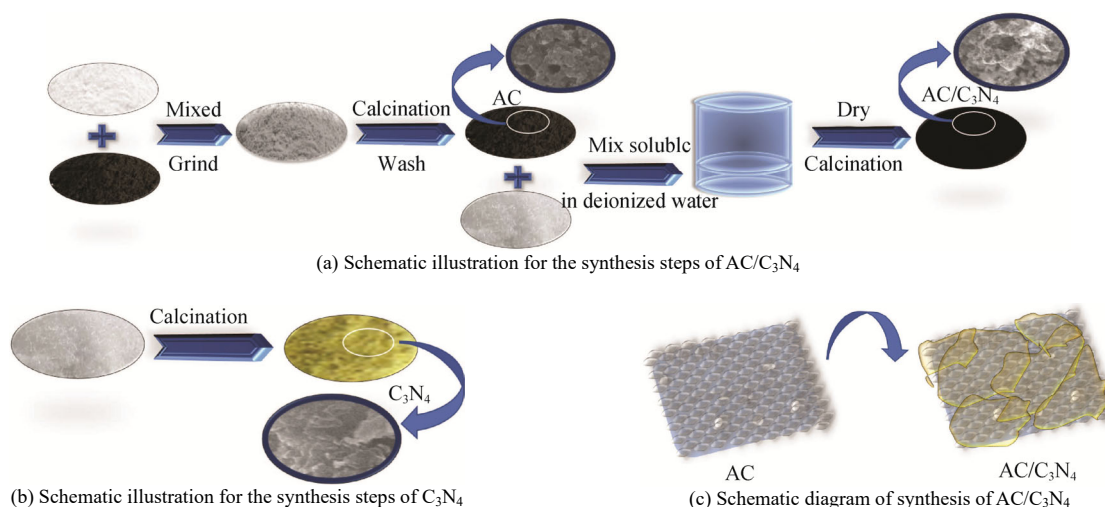


图 1 AC/ C_3N_4 、 C_3N_4 合成步骤示意图; AC/ C_3N_4 合成原理图

Fig. 1 Schematic illustrations for the synthesis steps of activated carbon (AC)/ C_3N_4 and C_3N_4 , schematic diagram of synthesis of AC/ C_3N_4

C_3N_4 、AC 和 AC/ C_3N_4 3 个样品的 XRD 谱, 如图 2a 所示。 C_3N_4 在 12.8° 和 27.4° 出现了特征衍射峰, 这对应于石墨状结构 C_3N_4 的(100)和(002)晶面^[39] (JCPDS 87–1526)。AC 在 24.7° 出现了宽泛的衍射峰, 这对应于无定型炭的(002)晶面^[40]。AC/ C_3N_4 在 12.5° 、 24.7° 和 27.8° 出现了特征衍射峰, 表明 AC/ C_3N_4 样品中含有无定形炭和石墨状结构 C_3N_4 , 成功制备了 AC 和 C_3N_4 的复合材料。由布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 计算 AC 的碳层间约为 0.36 nm。载硫后获得的 C_3N_4/S 、AC/S 和 AC/ C_3N_4/S 样品的 XRD 谱, 如图 2b 所示, 3 个样品中均出现了明显的 S 特征峰(JCPDS 08–0247), 说明硫成功负载在 3 个样品中^[41]。

图 2 为 AC/ C_3N_4/S 的 XPS 谱。在 165、229、285、400 eV 和 532 eV 处出现衍射峰, 分别与 S 2p、S 2s、C 1s、N 1s、O 1s 相对应^[42]。对图 2c 中 C 1s、N 1s 和 S 2p 进行分峰拟合, 如图 2d, 图 2e 和图 2f 所示。C 1s 在 284.6、286.8、288.8 eV 和 290.2 eV 处

有四个峰, 分别对应着 C—C/C=C、C—O、C—N 和 C=O 键^[43]。N 1s 谱在 398.50、399.67、400.83 eV 和 404.04 eV 处有 4 个峰分别对应着吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氧化氮^[44–45]。AC/ C_3N_4/S 样品中含有丰富的吡啶氮, 吡啶氮在各种氮中对可溶性多硫化锂(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)的吸附能力最强, 能够很好的抑制多硫化锂(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)的溶解^[46]。S 2p 谱中在 164.10、165.30 eV 和 168.15 eV 处存在着 3 个峰, 分别对应着 S、 S_8 和 S_{2-4} ^[47–49]。

利用氮气吸附-脱附等温线对 C_3N_4 、AC 和 AC/ C_3N_4 的比表面积和孔结构进行了表征。从图 3a 可以看出, 3 个样品的吸附曲线都属于 IV 型等温线, 在低压区几乎没有吸附($P/P_0 < 0.05$), 在 0.50~0.95 时 P/P_0 有明显的滞后环, 表明该材料具有较少的微孔结构且主要是介孔结构。 C_3N_4 属于 I 型等温吸附曲线, 没有明显的磁滞回线, 表明 C_3N_4 中的孔隙较少。图 3b 是孔径分布曲线, 可以看出 C_3N_4 含有少量 2~3 nm 的中孔, 孔体积仅为 $0.045 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。AC 和

AC/C₃N₄ 的孔径分布相似, 孔体积均主要集中在 2~3 nm 和 4~30 nm, 孔体积分别为 0.573 cm³/g 和 0.298 cm³/g。在这两种情况下, 与 AC 相比, AC/C₃N₄ 的孔体积显著减少, 因为尿素在制备过程中被多孔炭吸附, 并随着温度的升高在 550 °C 下热解为 C₃N₄。生成的 C₃N₄ 粘附在 AC 孔结构上, 对堵塞孔隙、减小孔隙体积起到一定作用。3 种材料的比表面积分别为 12.4、156.9 m²/g 和 101.1 m²/g。而

熔硫 AC/C₃N₄/S 的比表面积显示出相对较小的值 (36.9 m²/g), 该结果表明 AC/C₃N₄ 孔隙内充满了硫。AC/C₃N₄ 大的比表面积和孔隙率有利于多硫化物的捕获, 同时增大与电解液的接触面积, 有利于电解质的渗透, 加速 Li⁺ 和电子的传输, 从而促进多硫化物的氧化还原动力学, 而且为电化学反应提供了更多的反应位点, 使氧化还原反应能够快速进行, 提高了硫的利用率。

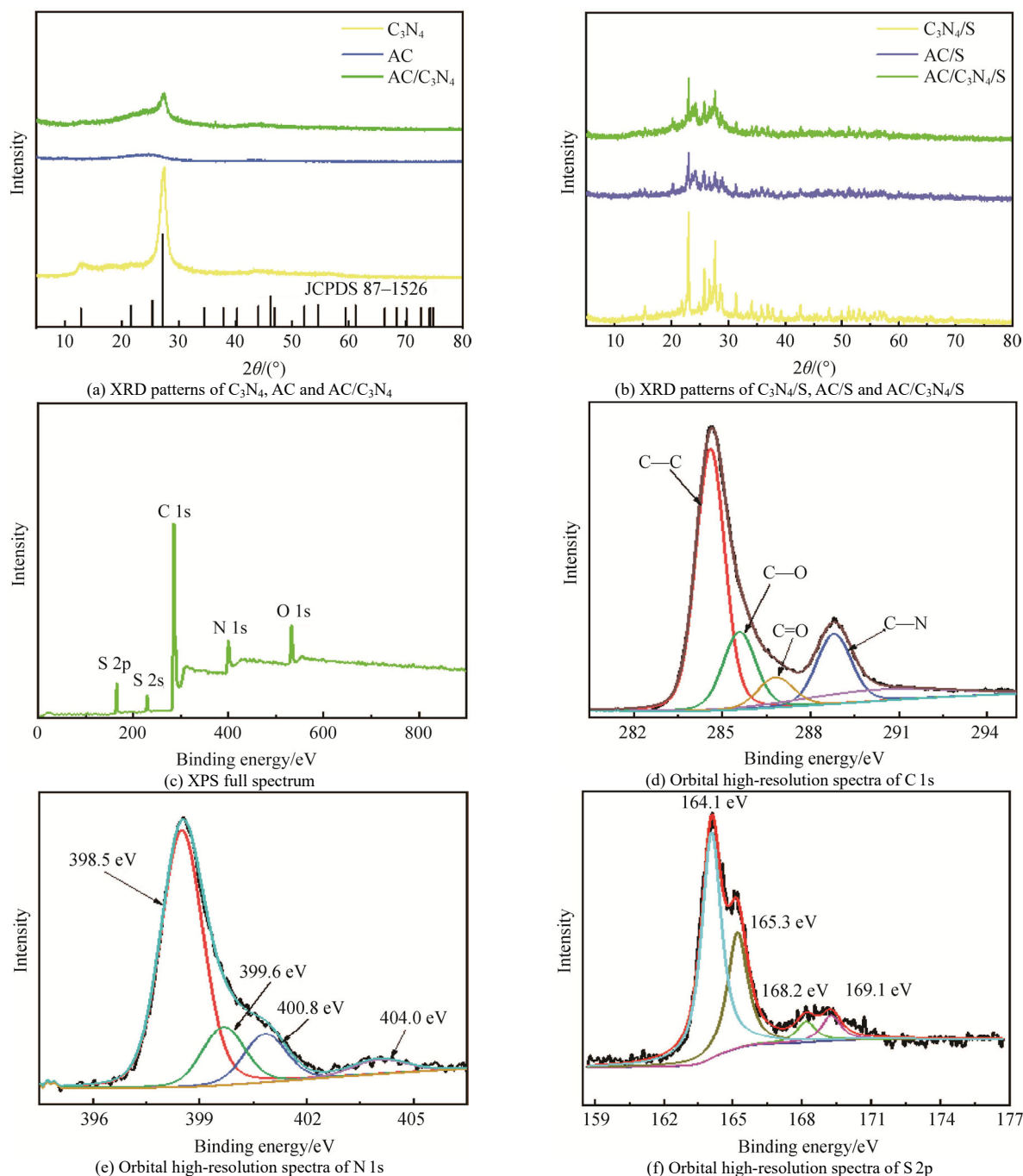


图 2 C₃N₄、AC、AC/C₃N₄、C₃N₄/S、AC/S 和 AC/C₃N₄/S 的 XRD 谱; XPS 全光谱; C 1s、N 1s 和 S 2p 的轨道高分辨率光谱
Fig. 2 XRD patterns of C₃N₄, AC, AC/C₃N₄, C₃N₄/S, AC/S and AC/C₃N₄/S; XPS full spectrum; orbital high-resolution spectra of C 1s, N 1s and S 2p

为探究 C_3N_4/S 、AC/S 和 AC/ C_3N_4/S 复合电极材料中 S 的含量,在氮气气氛下对 C_3N_4/S 、AC/S 和 AC/ C_3N_4/S 进行了热重测试,结果如图 3c 所示。在 100~300 °C 之间有一个明显的质量损失,主要是硫的蒸发,计算得到 C_3N_4/S 、AC/S 和 AC/ C_3N_4/S 中硫的质量分数分别为 59.8%、58.2%、59.4%,与复合硫的量几乎一致。 C_3N_4/S 、AC/S、AC/ C_3N_4/S 复合正极材料拉曼光谱如图 3d 所示,由于强烈的荧光效应,

C_3N_4/S 没有明显的拉曼特征。而 AC/S 和 AC/ C_3N_4/S 两种材料均出现了 2 个明显的特征峰,其中在 $\sim 1335\text{ cm}^{-1}$ 出现的 D 峰代表碳材料的缺陷(无序碳),在 $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$ 出现的 G 峰代表碳材料的碳微晶(石墨碳)。 I_D/I_G 比值越低,表明材料的石墨化程度越高。AC/S、AC/ C_3N_4/S 的 I_D/I_G 值分别为 0.695、0.723。以上结果表明,AC/S 的 I_D/I_G 比值最低,石墨化程度高;而 AC/ C_3N_4/S 复合材料 I_D/I_G 比值较高,石墨化程度低。

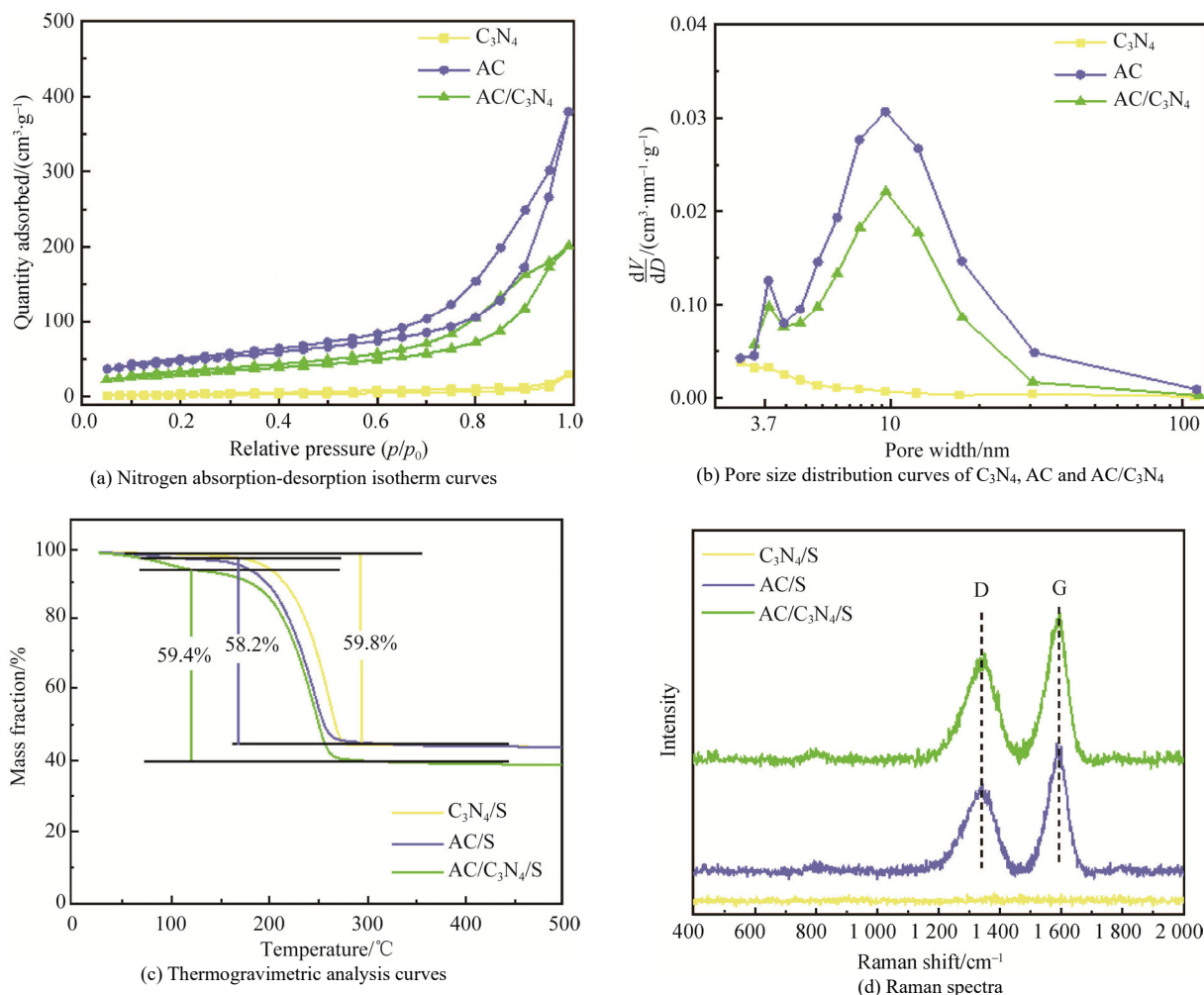


图3 样品的氮气吸附-脱附等温曲线,孔径分布曲线,热重分析曲线和 Raman 光谱

Fig. 3 Nitrogen absorption-desorption isotherm curves, pore size distribution curves, thermogravimetric analysis curves, Raman spectra of samples

C_3N_4 、AC 和 AC/ C_3N_4 的表面形态如图 4a、4b 和 4c 所示。由图 4a 可见, C_3N_4 的表面结构由折叠的薄片和块组成,其表面呈现亮白色,表明该材料的导电性较差。在图 4b 中的 AC 表面可以观察到丰富的类孔结构,这表明多孔碳材料的成功制备,并且材料表面没有亮白色表明碳材料具有良好的导电性。由图 4c 可见,可以观察到 AC/ C_3N_4 具有表面

富孔结构,褶皱片状结构附着在沥青多孔碳材料的表面。且 AC/ C_3N_4 表面有明显的亮白色,表明孔结构的减少,其中折叠的片状结构附着到具有明显亮白色的多孔碳材料的表面,表明 AC 和 C_3N_4 的复合材料成功制备,并且在 AC 的表面形成了 C_3N_4 ,这与 XRD 一致。AC/ C_3N_4/S 的 SEM 图像和 SEM-EDS 颜色图进一步证实了 C、N、O 和 S 元素在整个结

构中的均匀贡献(图 3d, 图 3e 和图 3f), 证明了最佳纳米结构的成功合成。这种结构可以为从 C 到 S 的

电子传输提供有效的通道, 从而有效地促进多硫化物的转化^[50]。

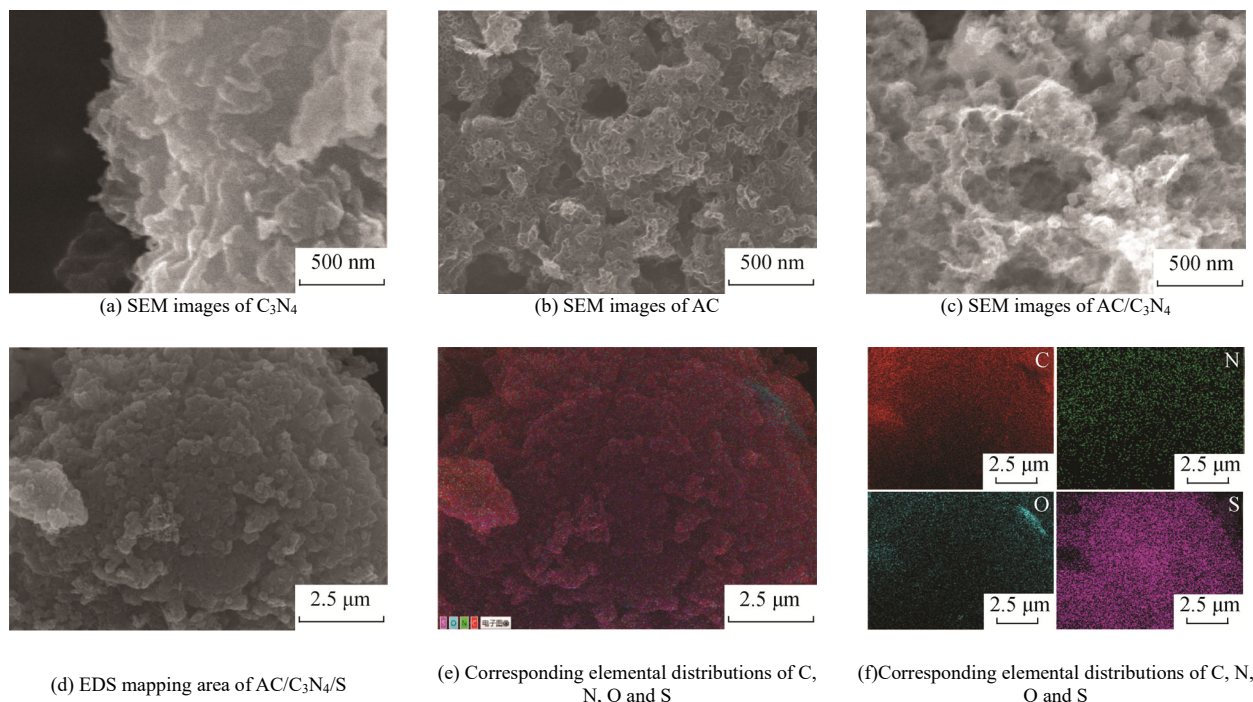


图 4 C₃N₄, AC 和 AC/C₃N₄ 的 SEM 照片; AC/C₃N₄/S 的 EDS 谱区域和相应的 C、N、O 和 S 的元素分布
Fig. 4 SEM images of C₃N₄, AC and AC/C₃N₄; EDS mapping area of AC/C₃N₄/S and corresponding elemental distributions of C, N, O and S

图 5a~图 5c 为 AC 样品的透射电镜照片, 从图 5a 和图 5b 可以看到直径大约 10 nm 的空心球状结构分布均匀。图 5c 为 AC 的 HRTEM 照片, 从图中可以观察到球状孔外壁~10 层, 经测量层间距为 0.358 nm, 与 XRD 结果一致。图 5d~图 5f 为 AC/C₃N₄

的透射电镜照片, 图 5d~图 5f 可以观察到直径大约为 10 nm 的孔状结构表面被片层状结构覆盖。这表明成功合成了 AC/C₃N₄ 复合材料, 片层状的 C₃N₄ 紧紧包裹在沥青多孔炭的外层, 与 SEM 观测结果一致。

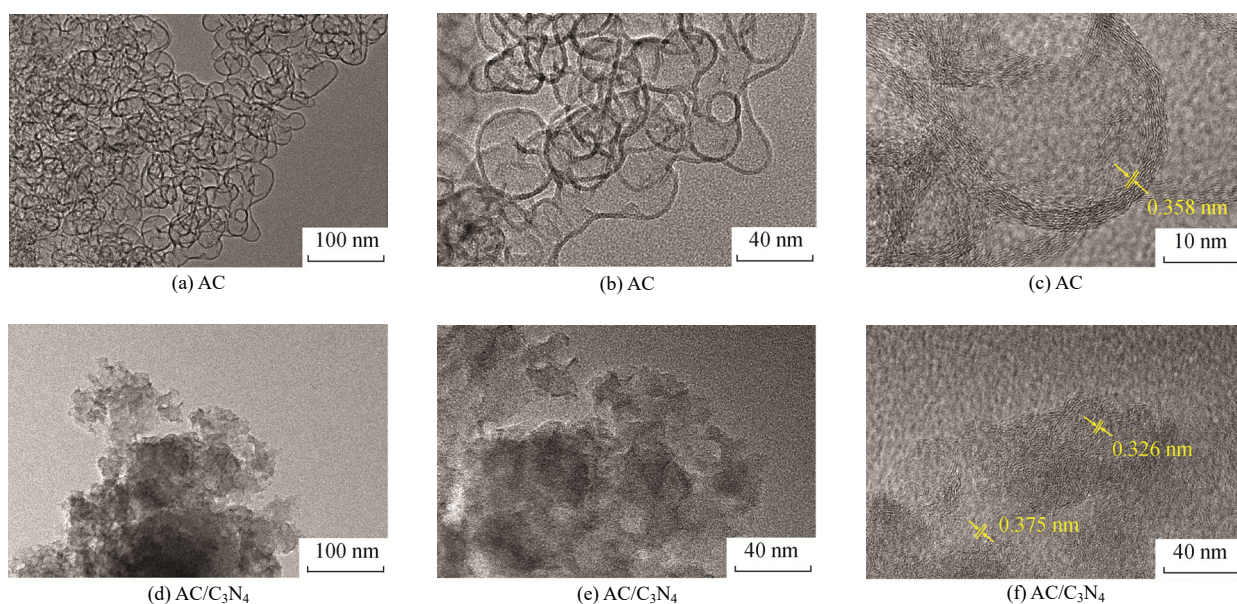


图 5 AC 和 AC/C₃N₄ 的 TEM 照片
Fig. 5 TEM images of AC and AC/C₃N₄

2.2 吸附、催化转化机理

为研究 AC、AC/C₃N₄ 材料的吸附性能进行了可视化吸附试验, 将 AC、AC/C₃N₄ 材料分别加入到制备的多硫化物溶液(Li₂S₆)中, 观察每种液体颜色随时间的变化情况。由图 6a 可见, 经过 1 h 静置, Li₂S₆ 溶液呈现黄色, 加入 AC 的 Li₂S₆ 溶液呈现淡黄色, 而加入 AC/C₃N₄ 的 Li₂S₆ 溶液几乎无色透明, 表明 AC/C₃N₄ 对多硫化物的吸附能力强于 AC。这是因为在煅烧过程中, 尿素热解形成了 C₃N₄ 并粘附在多孔碳表面, 可以很好地锚固多硫化物, 有效提高了材料对多硫化物的吸附能力, 减少了穿核效应^[38]。

为进一步分析 C₃N₄ 对多硫化物氧化还原过程的影响, 将相同的材料作为对称电池的工作电极与对电极组装了对称电池。在 1 mV/s 的扫描速率下, 在 -0.8 V 至 0.8 V 的电压窗口中进行 *I*-*V* 测试, 以分析 Li₂S₆ 的氧化还原过程^[51]。催化剂通过降低反应能垒来促进氧化还原反应的进行, 同时提高反应时的电流强度, 因此, 电极材料的催化能力可以通过比较对称电池在相同极化电压下的电流强度来判断。由图 6b 可见, 在 1 mV/s 的快速扫描速率下,

AC/C₃N₄ 较 AC 具有较高的响应电流和总转移电荷量, 表明 C₃N₄ 的加入对 Li₂S₆ 向 Li₂S₄ 的转化有一定的促进作用; AC/C₃N₄ 有两个峰, 且出现峰位的电压比 AC 的低, 说明 AC/C₃N₄ 极化小。结果表明, AC/C₃N₄ 应具有更多的催化活性位点和更高的电子导电性, 从而能加速多硫化物的催化转化。

为研究 AC、AC/C₃N₄ 对多硫化物转换为 Li₂S 的催化速率, 对多硫化物的液固转化反应速率进行了测试(即 Li₂S 成核实验), 见图 6c 和图 6d。为了区分溶液中 Li₂S 的电沉积和高阶多硫化物(Li₂S₈ 和 Li₂S₆)的还原, 首先以 C/24 的速率恒电流放电至 2.06 V, 随后, 在 2.05 V 的电压条件下进行恒压放电^[52]。从图中可以清楚看出, 在 AC/C₃N₄(763.2 s)上的 Li₂S 成核反应早于 AC(874 s), 且 Li₂S 在 AC/C₃N₄ 上的成核电流密度(337.5 mA/g)明显高于 AC(211.4 mA/g)。此外, AC/C₃N₄(272.1 mA·h/g)的容量较高, 优于 AC(176.1 mA·h/g), 表明 AC 复合 C₃N₄ 后提供了更多成核位点, 增强了多硫化物催化转化的速度。以上结果表明, 极性 C₃N₄ 和高导电性 AC 的配合更有助于催化还原反应, 促进 Li₂S 的成核和生长。

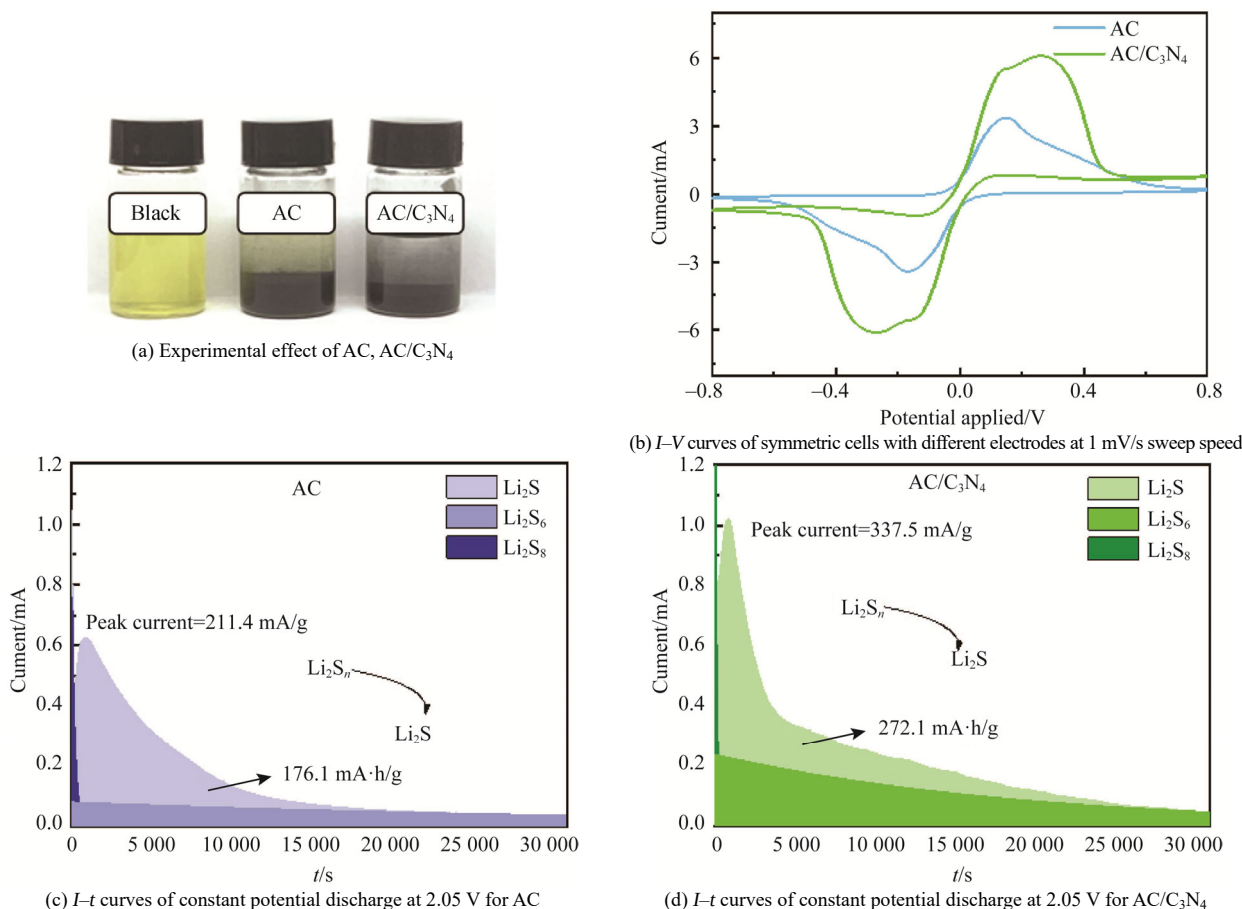


图 6 AC、AC/C₃N₄ 吸附实验效果图; 不同电极的对称电池在 1 mV/s 扫描下的 *I*-*V* 曲线图; AC、AC/C₃N₄ 在 2.05 V 下的恒电位放电曲线

Fig. 6 Experimental effect of AC, AC/C₃N₄; (b) *I*-*V* curves of symmetric cells with different electrodes at 1 mV/s sweep speed; *I*-*t* curves of constant potential discharge at 2.05 V for AC, AC/C₃N₄ respectively

2.3 电化学表征

利用方块电阻测试仪分别测试了 C₃N₄/S、AC/C₃N₄/S 的电阻, 根据公式 $\sigma = R_s^{-1}d^{-1}$ 计算了 C₃N₄/S 和 AC/C₃N₄/S 的电导率, 分别为 10.7 S/m、18.8 S/m。

C₃N₄/S、AC/S 和 AC/C₃N₄/S 在 0.2 C 电流密度下首次充放电曲线, 如图 7a 所示。3 个样品在约 2.3 V 和 2.1 V 处存在两个平台, 在约 2.3 V^[53-54] 处是 S₈ 还原成可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8), 在约 2.1 V^[55-56] 处是可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)还原成难溶性多硫化锂(Li₂S₂, Li₂S)。3 个样品首次放电容量分别为 705、1 084 mA·h/g 和 1 248 mA·h/g。3 个样品的充放电平台电压差值为 0.30、0.21 V 和 0.19 V, AC/C₃N₄/S 与 C₃N₄/S 相比, 极化电压明显减小, 这归因于沥青碳明显提高了 C₃N₄/S 的电导率。图 7b 显示了 AC/S 和 AC/C₃N₄/S 放电曲线中多硫化物转化为 Li₂S₂ 的局部放大图。由图 7b 可知 AC/S 和 AC/C₃N₄/S 电极材料的电位差分别为 35 和 34 mV。说明在 C₃N₄ 的作用下可溶性的多硫化物(Li₂S₄)更容易转化为难溶的多硫化物(Li₂S₂, Li₂S)。由图 7c 可知, 与 AC/S 相比, AC/C₃N₄/S 电极材料有更大的电位差为 101 mV, AC/S 电极材料电位差仅有 57 mV。表明 AC/C₃N₄/S 电极材料中 Li₂S₂/Li₂S 的沉淀量更大, 具有较高的多硫化物容量转换率^[57]。

C₃N₄/S、AC/S 和 AC/C₃N₄/S 3 个样品在 0.2 C 电流密度下的循环曲线, 如图 7d 所示。3 个样品在 0.2 C 电流密度下的首次放电容量为 782、1 084 mA·h/g 和 1 248 mA·h/g, 循环 100 圈后容量剩余 484、495 mA·h/g 和 862 mA·h/g。容量保持率分别为 83.9%、45.6%和 69.1%。C₃N₄/S 虽然容量保持率较高, 但是剩余容量较低, 这与 C₃N₄ 的导电性有关。归因于沥青碳具有良好的电导率。AC/C₃N₄/S 与 C₃N₄/S 相比较, 硫的利用率提高, 容量显著提高, 但是 AC/C₃N₄/S 中 C₃N₄ 含量降低, 对可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)的吸附效果减弱, 容量保持率降低。AC/C₃N₄/S 与 AC/S 相比, 循环 100 圈后放电容量和容量保持率有所提高, 这归因于 C₃N₄ 对可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)具有催化和吸附作用, 可以加快电化学反应速率和抑制多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)的溶解, 提高硫的利用率和循环性能, 使放电容量和容量保持率提高^[58-59]。

图 7e 为 C₃N₄/S、AC/S 和 AC/C₃N₄/S 3 个样品在 0.5 C 电流密度下的循环曲线。3 个样品的首次放

电容量 316、849 mA·h/g 和 942 mA·h/g, 循环 100 圈后容量剩余 387、465 mA·h/g 和 722 mA·h/g。C₃N₄/S 由于电导率较低且电流密度相对较大, 参与电化学反应的硫逐渐被激活, 随着循环圈数的增加放电比容量逐渐提高^[60-61]。在 13 圈时达到了最大值 484 mA·h/g, 随着循环圈数不断增加, 容量衰减很少, 但放电比容量较低, 从第 13 圈至 100 圈容量保持率为 79.9%。

图 7f 为 C₃N₄/S、AC/S 和 AC/C₃N₄/S 3 个样品在 0.2、0.5、1.0、2.0、4.0 C 和 0.2 C 电流密度下的倍率性能测试。C₃N₄/S 平均放电比容量为 636、445、318、175、81 mA·h/g 和 531 mA·h/g, AC/S 平均放电比容量为 774、661、583、506、416 mA·h/g 和 711 mA·h/g, AC/C₃N₄/S 平均放电比容量为 986、815、736、640、520 mA·h/g 和 859 mA·h/g。AC/C₃N₄/S 比 C₃N₄/S 具有更优异的倍率性能, 这归因于沥青碳良好的电导率, 提高了 C₃N₄/S 材料的导电性, 倍率性能提升。AC/C₃N₄/S 与 AC/S 相比, 倍率性能有明显的提升, 这归因于 C₃N₄ 对多硫化锂具有催化和吸附作用, 可以加快电化学反应速率和抑制可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)的溶解, 倍率性能提升。

进一步比较 0.2 C 到 4.0 C 的 AC/C₃N₄/S 和 AC/S 电池的充电/放电曲线, 如图 7g 所示。与 AC/S 电池相比, AC/C₃N₄/S 电池显示出更长更平稳的电压平台, 充放电平台之间电压差更小, 表明 AC/C₃N₄/S 电池中硫氧化还原动力学得到明显的改善, 降低电池极化程度。此外, 在所有检测的 C 电流密度下, AC/C₃N₄/S 电池的充放电曲线显示出更长的二次放电平台。

图 8a 为 C₃N₄/S、AC/S 和 AC/C₃N₄/S 在 1 C 电流密度下的循环性能曲线。3 个样品首次放电容量为 271、906 mA·h/g 和 850 mA·h/g, 循环 100 次剩余放电比容量为 392、587 mA·h/g 和 639 mA·h/g。AC/S 和 AC/C₃N₄/S 在 1 C 电流密度下容量保持率为 64.8%和 75.1%。AC/C₃N₄/S 与 C₃N₄/S 相比放电比容量明显提升。AC/C₃N₄/S 与 AC/S 相比, 首次放电比容量相差不大, 容量保持率提升了 10.3%。AC/S 和 AC/C₃N₄/S 在 1 C 电流密度下循环 400 圈放电比容量剩余 268 mA·h/g 和 507 mA·h/g, 每圈的容量衰减率分别为 0.17%和 0.09%。AC/C₃N₄/S 在 2 C 电流密度下长循环曲线, 如图 8b 所示。AC/C₃N₄/S 在 2 C 电流密度下的首次放电比容量为

402 mA·h/g, 由于电流密度较大, 参与电化学反应的活性物质逐渐激活^[62], 随着循环圈数的增加, 在 11 圈容量达到最大值 645 mA·h/g, 500 圈后容量剩

余 495 mA·h/g, 从 11 圈至 500 圈每圈容量衰减率为 0.04%, 说明 AC/C₃N₄/S 具有良好的大电流循环性能。

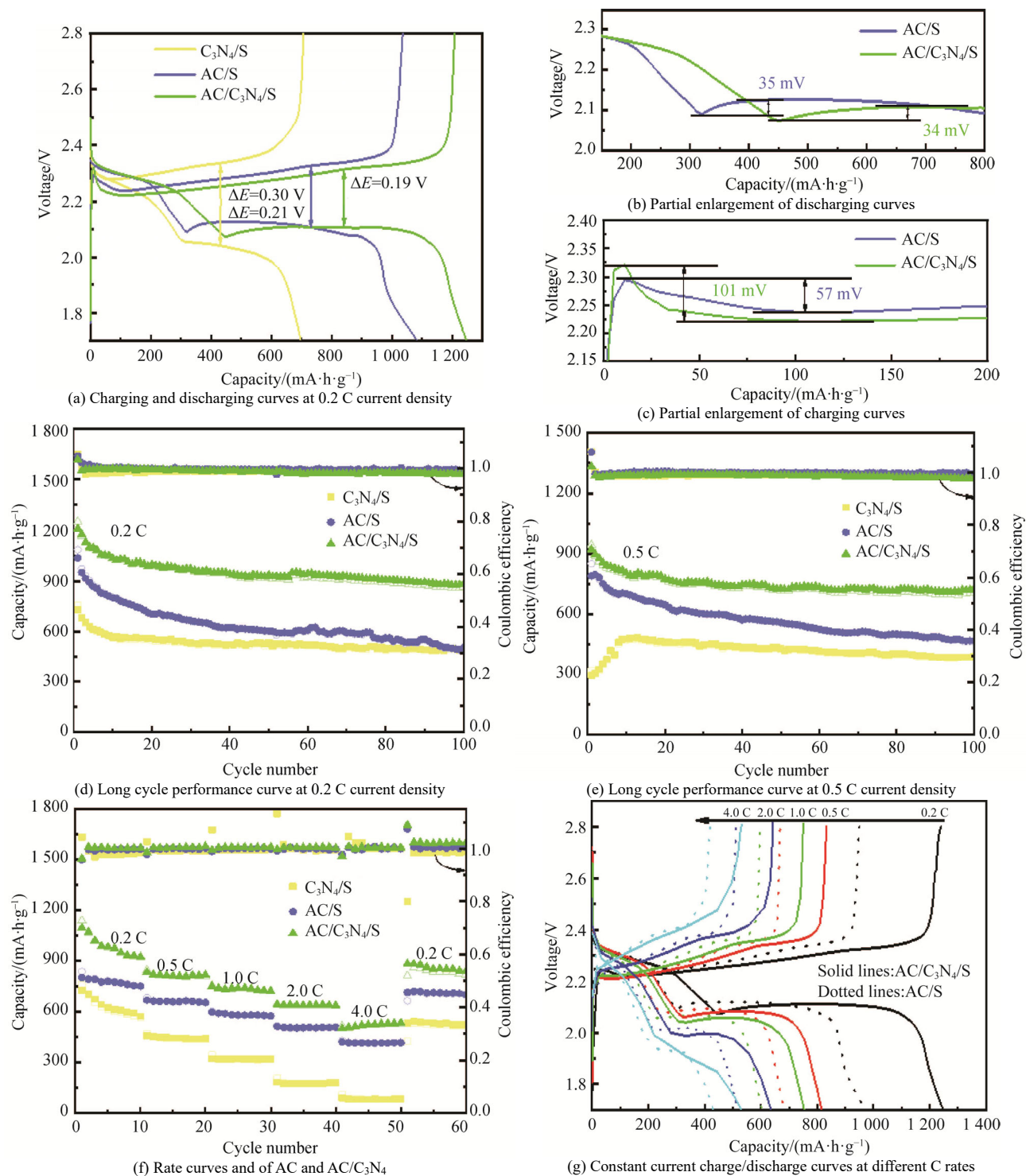
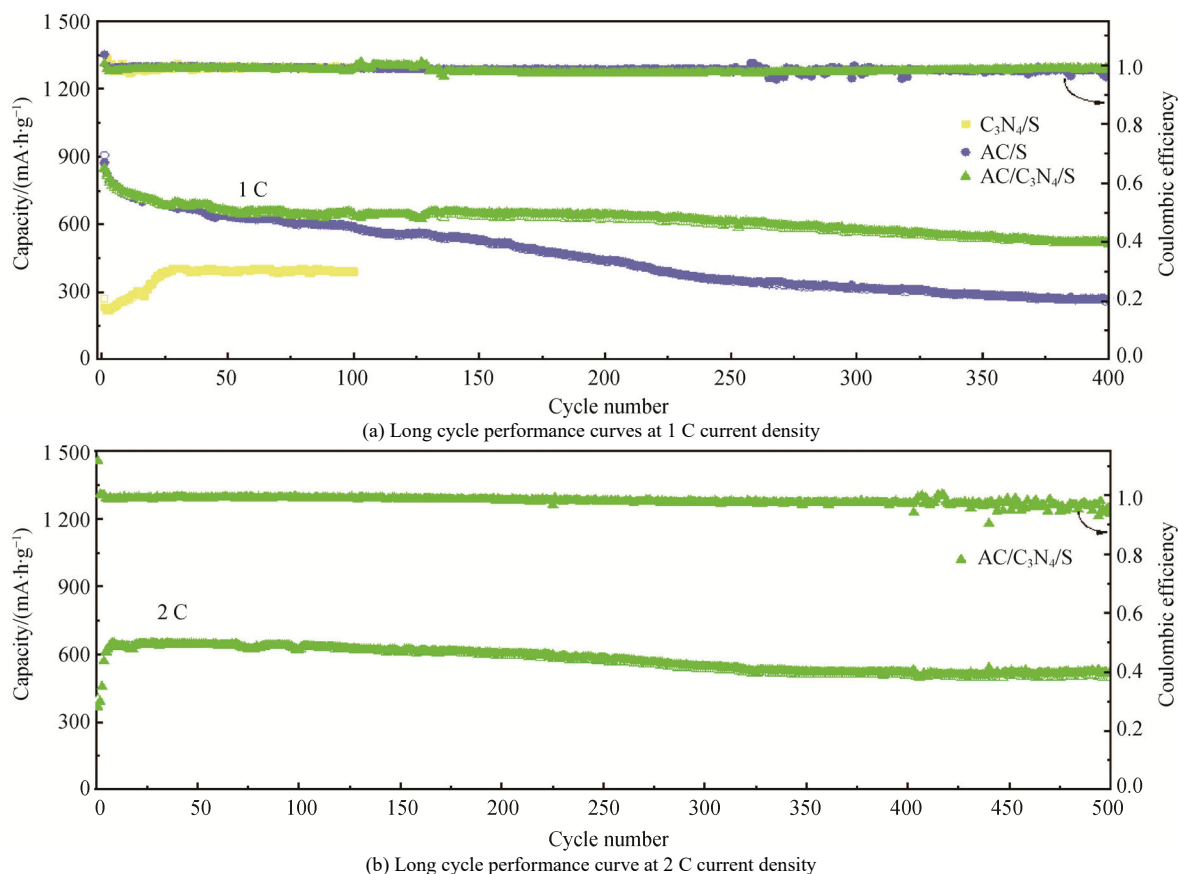


图 7 0.2 C 电流密度下首次充放电曲线; 放电曲线、充电曲线的局部放大图; 0.2 C、0.5 C 电流密度下长循环性能曲线; 倍率曲线和 AC 和 AC/C₃N₄ 在不同倍率下的恒电流充放电曲线

Fig. 7 Charging and discharging curves at 0.2 C current density; partial enlargement of discharging and charging curves; long cycle performance curves at 0.2 C and 0.5 C current density; rate curves and constant current charge/discharge curves of AC and AC/C₃N₄ at different C rates



(a) Long cycle performance curves at 1 C current density

(b) Long cycle performance curve at 2 C current density

图 8 1 C 和 2 C 电流密度下的长循环性能

Fig. 8 Long cycle performance curves at 1 C and 2 C current density

C₃N₄/S、AC/S 和 AC/C₃N₄/S 的 CV 曲线。图 9a~图 9c 为 3 个样品在~2.2 V 和~2.0 V 附近存在着 2 个还原峰, ~2.2 V^[63-64]对应着 S₈ 还原成可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8), ~2.0 V^[65-66]对应着可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)还原成难溶性多硫化锂(Li₂S₂, Li₂S)。在约 2.35 V 和 2.4 V 附近存在着两个氧化峰, 约 2.35 V^[67-68]处对应着难溶性多硫化锂(Li₂S₂, Li₂S)氧化成可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8), 约 2.4 V^[69-70]处对应着可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)氧化成 S₈。3 个样品的氧化峰与还原峰的差值分别为 0.17、0.11 V 和 0.09 V。AC/C₃N₄/S 与 C₃N₄/S 相比, 二者均表现出了良好的电化学可逆性, 与长循环曲线测试结果一致。AC/C₃N₄/S 比 C₃N₄/S 的氧化峰和还原峰差值小, 具有更小的极化, 这是因为沥青碳提供了良好的导电性, 极化减小。AC/C₃N₄/S 与 AC/S 相比, AC/C₃N₄/S 具有更好的电化学可逆性, 这是因为 C₃N₄ 对可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)具有催化和吸附作用。AC/C₃N₄/S 与 AC/S 相比, AC/C₃N₄/S 比 AC/S 的氧化峰和还原峰差值小, AC/C₃N₄/S 极化较小, 2 个氧化峰较尖锐, 具有快速的电化学反应动力学, 极化较小。这是因为 C₃N₄ 对可溶性多

硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)具有催化作用, 加快了电化学反应速率, 减小了极化作用。

图 9d 为 C₃N₄/S、AC/S 和 AC/C₃N₄/S 经过 3 次循环以后的交流阻抗图。并按照内嵌电路图进行了拟合, 拟合数据见表 1。3 个样品的奈奎斯特曲线均由 1 个半圆和 1 条斜线组成, 半圆与电荷转移电阻 R_{ct} 有关, 斜线与容抗有关。在拟合电路中 R_s 、 R_f 、 R_{ct} 和 Z_w 分别代表体电阻、固体电解质界面电阻(SEI)、电荷转移电阻和 Warburg 阻抗^[71]。3 个样品体电阻 R_s 相差不大, AC/C₃N₄/S 比 C₃N₄/S 电荷转移电阻小, 这是因为沥青碳具有良好的导电性, 提高了 C₃N₄/S 正极材料的导电性, 电荷转移电阻减小。AC/C₃N₄/S 比 AC/S 电荷转移电阻小, 这归因于 C₃N₄ 对可溶性多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8)的转化具有催化作用, 电化学反应动力学增强, 电荷转移加快, 转移阻抗减小。低阻抗的电极可在高电流密度下实现快速的离子/电子转移, 保证电池具有较高的电化学反应速率和较低的电化学极化速率。

通过以下公式计算了锂离子扩散数^[72]

$$Z_{re} = R_{ct} + R_s + \sigma \omega^{-0.5} \quad (1)$$

$$D_{\text{Li}^+} = R^2 T^2 / 2 A^2 n^4 F^4 C_{\text{Li}} \sigma^2 \quad (2)$$

式中: D_{Li^+} 为电极扩散系数; A 为阴极的有效活性面积(0.9025 cm^2); R 是气体常数; T 是绝对温度; n 是氧化还原对的半反应转移电子数为 1; F 是

Faraday 常数; C_{Li} 是锂离子的浓度; ω 是角频率; σ 为 Warburg 因子与 Z_{re} 有关系。计算的锂离子扩散系数见表 1, AC/ $\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$ 的表现出最高的锂离子扩散系数。

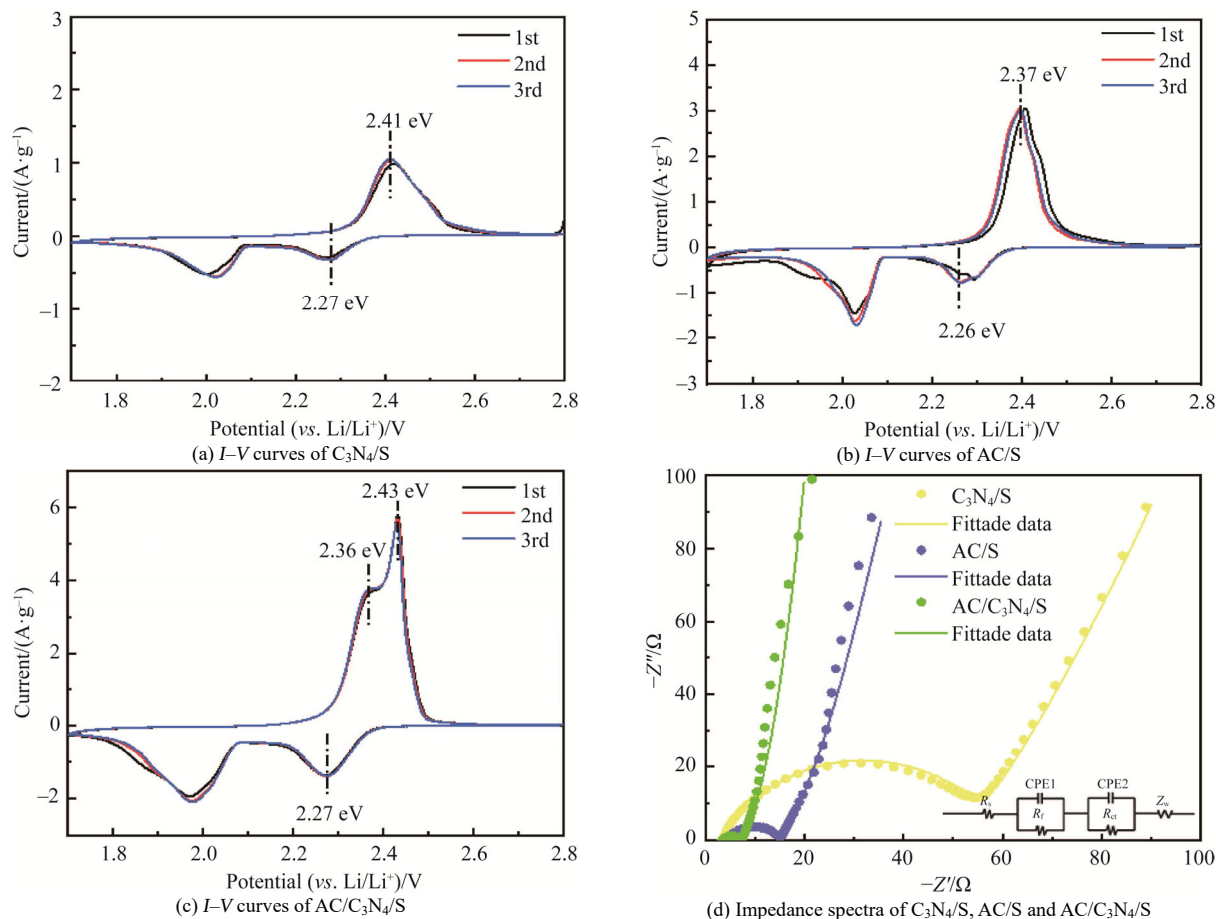


图9 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$ 、 AC/S 和 $\text{AC}/\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$ 的 I - V 曲线; $\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$ 、 AC/S 和 $\text{AC}/\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$ 的交流阻抗图
Fig. 9 I - V curves of $\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$, AC/S and $\text{AC}/\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$; impedance spectra of $\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$, AC/S and $\text{AC}/\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$

表 1 等效电路拟合电极阻抗参数

Table 1 Equivalent circuit fitting electrode impedance parameters

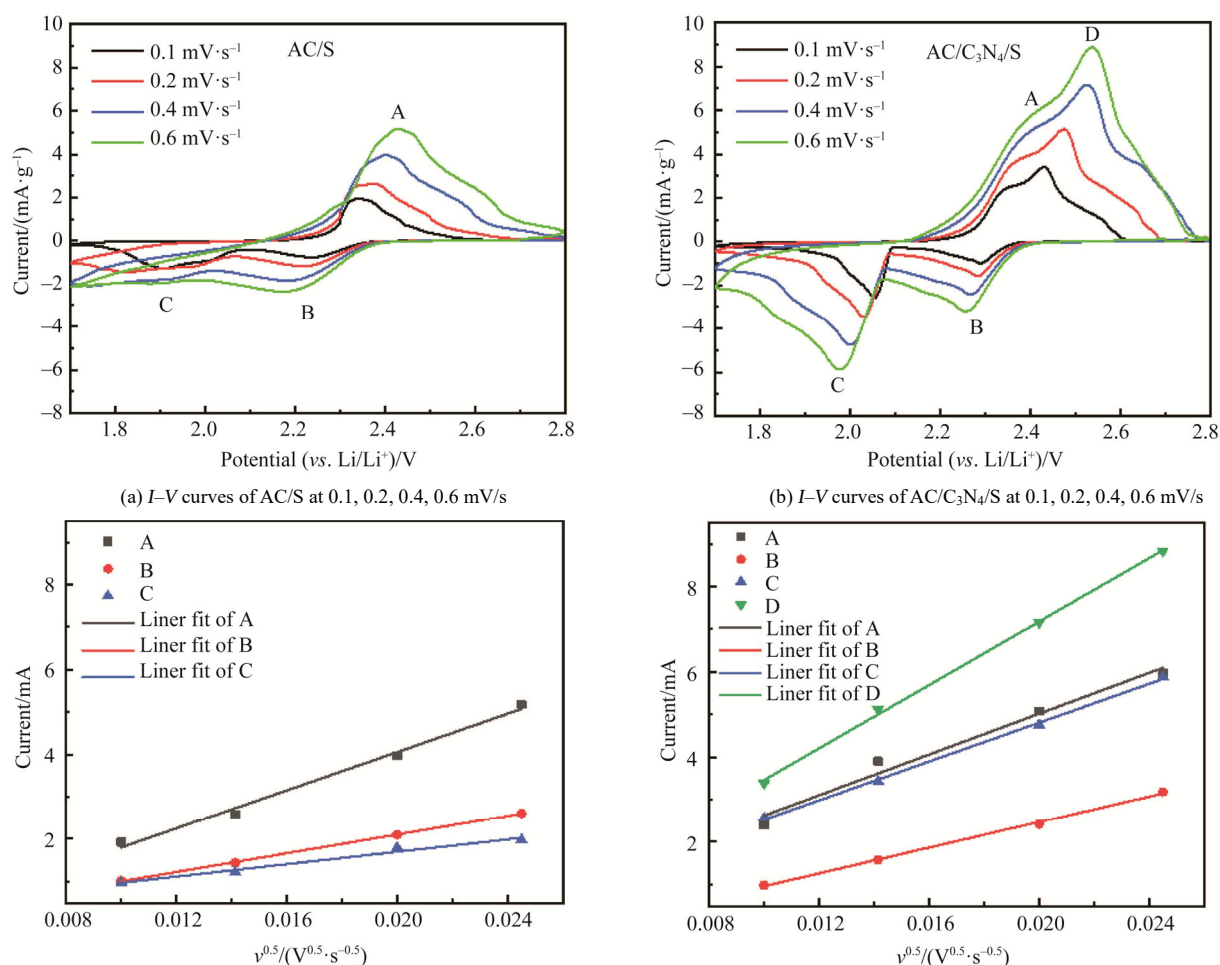
Samples	R_s	R_f	R_{ct}	Diffusion coefficient of lithium ion
$\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$	3.63	29.72	37.31	3.01198×10^{-16}
AC/S	3.81	28.74	18.58	8.27914×10^{-14}
$\text{AC}/\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$	3.51	25.72	8.14	2.48648×10^{-12}

可根据经典的 Randles-Sevick 方程可间接计算锂离子(D_{Li^+})扩散系数来比较不同电池之间的反应动力学。

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{1.5} A D_{\text{Li}^+}^{1.5} C_{\text{Li}^+} v^{0.5} \quad (3)$$

其中: D_{Li^+} 为锂离子扩散系数(cm^2/s); I_p 为峰值电流; n 为反应中涉及的电子数(对于 $\text{Li}-\text{S}$ 电池, $n=2$); A 为电极的几何面积(cm^2); C_{Li^+} 是指锂离子

浓度(mol/L); v 代表扫描速率(V/s)。AC/S、AC/ $\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$ 电极材料在不同扫描速率下的 CV 曲线如下图 10a 和图 10b 所示。其中, 阴极和阳极峰分别标记为 A、B、C、D。循环伏安曲线的峰值电流(I_p)和扫描速率的平方根($v^{0.5}$)之间的线性关系如图 10c 和图 10d 所示。由 Randles-Sevick 方程可知, 循环伏安曲线的峰值电流(I_p)和扫描速率的平方根($v^{0.5}$)成正比, 直线的斜率代表的就是锂离子扩散系数。对比 3 个峰拟合出的直线的斜率大小可知, AC/ $\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$ 复合材料的电池在每个峰拟合得到的直线斜率都大于 AC/S 材料的, 表明其较大的锂离子扩散系数, 这与阻抗结果一致, 进一步证明 AC/ $\text{C}_3\text{N}_4/\text{S}$ 复合材料能催化对多硫化物的氧化还原和转化动力学。



(c) Fitting plots of the peak current of the cyclic voltammetry with the square root of the scan speed of AC/S with different scanning rates

(d) Fitting plots of the peak current of the cyclic voltammetry with the square root of the scan speed of AC/C₃N₄/S with different scanning rates

图 10 AC/S 和 AC/C₃N₄/S 在 0.1、0.2、0.4、0.6 mV/s 速率下的循环伏安曲线; AC/S 和 AC/C₃N₄/S 不同扫描速率下循环伏安曲线的峰值电流与扫描速率的平方根的拟合图

Fig. 10 *I*-*V* curves of AC/S and AC/C₃N₄/S at 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 mV/s; fitting plots of the peak current of the cyclic voltammetry with the square root of the scan speed of AC/S and AC/C₃N₄/S with different scanning rates

3 结论

采用 SiO₂ 为模板、廉价沥青为前驱体成功制备沥青介孔碳材料, 通过高温热解尿素, 将 C₃N₄ 与沥青多孔碳材料成功复合, 制成了 AC/C₃N₄ 复合材料, 并将其作为锂硫电池载硫体。AC/C₃N₄/S 复合材料具有大的比表面积以及孔隙率, 有利于对多硫化物的捕获和电解质的渗透, 加速了 Li⁺ 和电子的传输, 促进了多硫化物的氧化还原动力学, 还可以为充放电过程中硫的体积膨胀提供缓冲空间。同时, 极性 C₃N₄ 粘附在多孔碳表面和孔隙, 达到更好的锚固多硫化物的作用, 有效提高材料对可溶性多硫化锂 (Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8) 的吸附和催化, 减少穿梭效应以及活性物质的损失, 提高了硫的利用率, 保证了长循环的稳定性。AC/C₃N₄/S 在 0.2 C 电流密度下首次放电容量为 1 248 mA·h/g, 循环 100 圈后, 容量仍

剩余 862 mA·h/g。在 0.2、0.5、1.0、2.0 C 和 4 C 倍率下的平均放电比容量为 986、815、736、640 和 520 mA·h/g, 具有优异的倍率性能。AC/C₃N₄/S 在 2 C 倍率下的首次放电比容量为 327 mA·h/g, 11 圈容量达到最大值 645 mA·h/g, 500 圈后容量仍剩余 495 mA·h/g, 从 11 圈至 500 圈每圈容量衰减率为 0.04%, 具有良好的大电流循环性能。本文选用廉价沥青作为前驱体, 成功制备出沥青多孔炭与廉价易得的 C₃N₄ 复合, 为改善锂硫电池正极材料穿梭效应和电导率低的问题提供了思路。

参考文献:

- [1] WANG H X, WEI D, ZHENG J C, et al. Electrospinning MoS₂-decorated porous carbon nanofibers for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2020, 3(12): 11893-11899.
- [2] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and

- Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nat Mater*, 2011, 11(1): 19–29.
- [3] LIANG J, SUN Z H, LI F, et al. Carbon materials for Li-S batteries: functional evolution and performance improvement[J]. *Energy Storage Mater*, 2016, 2: 76–106.
- [4] PANG Q, LIANG X, KWOK C Y, et al. Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes[J]. *Nat Energy*, 2016, 1: 16132.
- [5] LI Z, ZHANG J T, LOU X W. Hollow carbon nanofibers filled with MnO₂ nanosheets as efficient sulfur hosts for lithium-sulfur batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 127(44): 12886–12890.
- [6] CHUNG S H, MANTHIRAM A. Carbonized eggshell membrane as a natural polysulfide reservoir for highly reversible Li-S batteries[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(9): 1360–1365.
- [7] GONG B J, SONG X D, SHI Y T, et al. Understanding the inhibition of the shuttle effect of sulfides (S₂–S₈) in lithium-sulfur batteries by heteroatom-doped graphene: first-principles study[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(6): 3644–3649.
- [8] SHAN Z Z, HE Y Z, LIU N, et al. Spontaneously rooting carbon nanotube incorporated N-doped carbon nanofibers as efficient sulfur host toward high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 539: 148209.
- [9] WU H L, XIA L, REN J, et al. A multidimensional and nitrogen-doped graphene/hierarchical porous carbon as a sulfur scaffold for high performance lithium sulfur batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 278: 83–92.
- [10] LI Q, ZHANG Z A, GUO Z P, et al. Improved cyclability of lithium-sulfur battery cathode using encapsulated sulfur in hollow carbon nanofiber@nitrogen-doped porous carbon core-shell composite[J]. *Carbon*, 2014, 78: 1–9.
- [11] 张魏栋, 范磊, 朱守圃, 等. 高容量锂硫电池近期研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(3): 534–549.
- ZHANG Weidong, FAN Lei, ZHU Shoupu, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2017, 6(3): 534–549.
- [12] 宋娅, 龙家英, 庞驰, 等. 多级孔碳在锂硫电池正极中的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(6): 41–48.
- SONG Ya, LONG Jiaying, PANG Chi, et al. *Inorg Chem Ind (in Chinese)*, 2021, 53(6): 41–48.
- [13] JI X L, LEE K T, NAZAR L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. *Nat Mater*, 2009, 8(6): 500–506.
- [14] 马丹阳, 蔡周阳, 徐彦, 等. 碳纳米管-介孔碳/硫复合材料的制备及其电化学性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(4): 492–498.
- MA Danyang, CAI Zhouyang, XU Yan, et al. *J Zhejiang Sci Tech Univ Nat Sci Ed*, 2020, 43(4): 492–498.
- [15] LIN S, CAI Y R, YANG J, et al. Entrapment of polysulfides by a Ketjen Black & mesoporous TiO₂ modified glass fiber separator for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 779: 412–419.
- [16] WU J, LI S Y, YANG P, et al. S@TiO₂ nanospheres loaded on PP, matrix for enhanced lithium-sulfur batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 783: 279–285.
- [17] GU X X, TONG C J, WEN B, et al. Ball-milling synthesis of ZnO@sulphur/carbon nanotubes and Ni(OH)₂@sulphur/carbon nanotubes composites for high-performance lithium-sulphur batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 196: 369–376.
- [18] NIU X Q, WANG X L, XIE D, et al. Nickel hydroxide-modified sulfur/carbon composite as a high-performance cathode material for lithium sulfur battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(30): 16715–16722.
- [19] DENG D R, XUE F, JIA Y J, et al. Co₄N nanosheet assembled mesoporous sphere as a matrix for ultrahigh sulfur content lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 6031–6039.
- [20] DENG D R, AN T H, LI Y J, et al. Hollow porous titanium nitride tubes as a cathode electrode for extremely stable Li-S batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(41): 16184–16190.
- [21] LIN H B, ZHANG S L, ZHANG T R, et al. A cathode-integrated sulfur-deficient Co₉S₈ catalytic interlayer for the reutilization of lost polysulfides in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 7073–7082.
- [22] WANG N, CHEN B, QIN K Q, et al. Rational design of Co₉S₈/CoO heterostructures with well-defined interfaces for lithium sulfur batteries: A study of synergistic adsorption-electrocatalysis function[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 332–339.
- [23] LIU T, SUN X L, SUN S M, et al. A robust and low-cost biomass carbon fiber@SiO₂ interlayer for reliable lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 295: 684–692.
- [24] KOU W, LI X C, LIU Y, et al. Triple-layered carbon-SiO₂ composite membrane for high energy density and long cycling Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 5900–5909.
- [25] LONG L Z, JIANG X Y, LIU J, et al. *In situ* template synthesis of hierarchical porous carbon used for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(9): 4503–4513.
- [26] ZHAO Y, BAKENOVA Z, ZHANG Y G, et al. High performance sulfur/nitrogen-doped graphene cathode for lithium/sulfur batteries[J]. *Ionics*, 2015, 21(7): 1925–1930.
- [27] QIU Y C, LI W F, ZHAO W, et al. High-rate, ultralong cycle-life lithium/sulfur batteries enabled by nitrogen-doped graphene[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(8): 4821–4827.
- [28] XU H, YAN J, SHE X J, et al. Graphene-analogue carbon nitride: novel exfoliation synthesis and its application in photocatalysis and photoelectrochemical selective detection of trace amount of Cu²⁺[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1406–1415.
- [29] JIA Z Y, ZHANG H Z, YU Y, et al. Trithiocyanuric acid derived g-C₃N₄ for anchoring the polysulfide in Li-S batteries application[J]. *J Energy Chem*, 2020, 43: 71–77.
- [30] WANG L Q, TONG Y Y, FENG J M, et al. G-C₃N₄-based films: a rising star for photoelectrochemical water splitting[J]. *Sustain Mater Technol*, 2019, 19: e00089.
- [31] HONG X D, LIANG J, TANG X N, et al. Hybrid graphene album with polysulfides adsorption layer for Li-S batteries[J]. *Chem Eng Sci*, 2019, 194: 148–155.
- [32] GONG Y, FU C P, ZHANG G P, et al. Three-dimensional porous C₃N₄ Nanosheets@Reduced graphene oxide network as sulfur hosts for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 256: 1–9.
- [33] MAŚLANA K, KALEŃCZUK R J, ZIELIŃSKA B, et al. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes derived from g-C₃N₄[J]. *Materials*, 2020, 13(6): 1349.
- [34] Peng W, Zhao L, Ying-Mei Z, et al. Synthesis of Carbon Nanotubes Modified g-C₃N₄ Photocatalysts for Enhanced Photocatalytic Degradation Activity[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 35(2): 217–224.

- [35] HUANGFU Y G, ZHENG T T, ZHANG K, et al. Facile fabrication of permselective g-C₃N₄ separator for improved lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 272: 60–67.
- [36] QU L, LIU P, YI Y K, et al. Enhanced cycling performance for lithium-sulfur batteries by a laminated 2D g-C₃N₄/graphene cathode interlayer[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(1): 213–223.
- [37] ZHANG H K, LIN X R, LI J J, et al. A binder-free lithium-sulfur battery cathode using three-dimensional porous g-C₃N₄ nanoflakes as sulfur host displaying high binding energies with lithium polysulfides[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 881: 160629.
- [38] ZOU Y L, ZOU H Y, AO Z, et al. N-doped porous carbon coated g-C₃N₄/g-C₃N₄ heterojunction for polysulfide restriction and catalytic conversion towards enhanced lithium-sulfur batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2023: 168772.
- [39] WANG M, LIANG Q H, HAN J W, et al. Catalyzing polysulfide conversion by g-C₃N₄ in a graphene network for long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Res*, 2018, 11(6): 3480–3489.
- [40] 付朝庭, 周倩, 邢波, 等. 氮掺杂介孔碳催化过硫酸盐氧化降解盐酸四环素[J]. *工业水处理*, 2022, 42(2): 136–142.
FU Chaoting, ZHOU Qian, XING Bo, et al. *Ind Water Treat (in Chinese)*, 2022, 42(2): 136–142.
- [41] WANG Z Y, WANG L, LIU S, et al. Conductive CoOOH as carbon-free sulfur immobilizer to fabricate sulfur-based composite for lithium-sulfur battery[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(23): 1901051.
- [42] WALLE M D, LIU Y N. Confine sulfur in double-hollow carbon sphere integrated with carbon nanotubes for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Mater Renew Sustain Energy*, 2021, 10(1): 1–8.
- [43] SUI Z Y, YANG Q S, ZHOU H Y, et al. Nitrogen-doped graphene aerogel as both a sulfur host and an effective interlayer for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(49): 495701.
- [44] SUI Z Y, MENG Y N, XIAO P W, et al. Nitrogen-doped graphene aerogels as efficient supercapacitor electrodes and gas adsorbents[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(3): 1431–1438.
- [45] LI X Y, WANG X, YANG W H, et al. Three-dimensional hierarchical flowerlike FeP wrapped with N-doped carbon possessing improved Li⁺ diffusion kinetics and cyclability for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(43): 39961–39969.
- [46] LI Z, JIANG Y, YUAN L X, et al. A highly ordered meso@microporous carbon-supported sulfur@smaller sulfur core-shell structured cathode for Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9295–9303.
- [47] LI Z, JIANG Y, YUAN L X, et al. A highly ordered meso@microporous carbon-supported sulfur@smaller sulfur core-shell structured cathode for Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9295–9303.
- [48] LI Z, YUAN L X, YI Z Q, et al. Insight into the electrode mechanism in lithium-sulfur batteries with ordered microporous carbon confined sulfur as the cathode[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(7): 1301473.
- [49] ZHANG Z W, LI Z Q, HAO F B, et al. 3D interconnected porous carbon aerogels as sulfur immobilizers for sulfur impregnation for lithium-sulfur batteries with high rate capability and cycling stability[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(17): 2500–2509.
- [50] BAI Y Q, NGUYEN T T, CHU R R, et al. Core-shell hollow nanostructures as highly efficient polysulfide conversion and adsorption cathode for shuttle-free lithium-sulfur batteries[J]. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140338.
- [51] ZHOU F, LI Z, LUO X, et al. Low cost metal carbide nanocrystals as binding and electrocatalytic sites for high performance Li-S batteries[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(2): 1035–1043.
- [52] FAN F Y, CARTER W C, CHIANG Y M. Mechanism and kinetics of Li₂S precipitation in lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(35): 5203–5209.
- [53] LEE J S, KIM W, JANG J, et al. Sulfur-embedded activated multichannel carbon nanofiber composites for long-life, high-rate lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(5): 1601943.
- [54] AHN W, SEO M H, JUN Y S, et al. Sulfur nanogranular film-coated three-dimensional graphene sponge-based high power lithium sulfur battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(3): 1984–1991.
- [55] FAN Y, YANG Z, HUA W X, et al. Functionalized boron nitride nanosheets/graphene interlayer for fast and long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(13): 1602380.
- [56] WANG J Y, LIU Y Z, CHENG M, et al. Hierarchical porous carbon-graphene-based Lithium-Sulfur batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 318: 161–168.
- [57] WANG J, YANG S H, XU Z J, et al. Addressing the prominent Li⁺ intercalation process of metal sulfide catalyst in Li-S batteries[J]. *Adv Mater Inter*, 2022, 9(6): 2101699.
- [58] FANG R P, ZHAO S Y, HOU P X, et al. 3D interconnected electrode materials with ultrahigh areal sulfur loading for Li-S batteries[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(17): 3374–3382.
- [59] WANG X L, LI G R, LI M J, et al. Reinforced polysulfide barrier by g-C₃N₄/CNT composite towards superior lithium-sulfur batteries[J]. *J Energy Chem*, 2021, 53: 234–240.
- [60] FANG R P, ZHAO S Y, HOU P X, et al. 3D interconnected electrode materials with ultrahigh areal sulfur loading for Li-S batteries[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(17): 3374–3382.
- [61] MIAO L X, WANG W K, YUAN K G, et al. A lithium-sulfur cathode with high sulfur loading and high capacity per area: a binder-free carbon fiber cloth-sulfur material[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(87): 13231–13234.
- [62] GAO N, ZHANG Y J, CHEN C, et al. Low-temperature Li-S battery enabled by CoFe bimetallic catalysts[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(15): 8378–8389.
- [63] HONG S, HAN Y Z, ZHANG K, et al. TiO₂ nanosheet-redox graphene oxide/sulphur cathode for high-performance lithium-sulphur batteries[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2020, 20(3): 1715–1722.
- [64] ZHAO Z Y, LI G R, WANG Z, et al. Black BaTiO₃ as multifunctional sulfur immobilizer for superior lithium sulfur batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 434: 226729.
- [65] YAN Y J, CHEN Y X, WANG Z F, et al. Flower-like Ni₃S₂ hollow microspheres as superior sulfur hosts for lithium-sulfur batteries[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 326: 111355.
- [66] KIM M S, KIM M S, DO V, et al. Facile and scalable fabrication of high-energy-density sulfur cathodes for pragmatic lithium-sulfur batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 422: 104–112.
- [67] ZHAO Z Y, LI G R, WANG Z, et al. Black BaTiO₃ as multifunctional sulfur immobilizer for superior lithium sulfur batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 434: 226729.
- [68] CARBONE L, CONEGLIAN T, GOBET M, et al. A simple approach for making a viable, safe, and high-performances lithium-sulfur battery[J]. *J Power Sources*, 2018, 377: 26–35.
- [69] CARBONE L, DEL RIO CASTILLO A E, KUMAR PANDA J, et al. High-sulfur-content graphene-based composite through ethanol evaporation for high-energy lithium-sulfur battery[J]. *Chem Sus Chem*,

- 2020, 13(6): 1593–1602.
- [70] ZHOU X Y, CHEN F, YANG J A, et al. Dual protection of sulfur by interconnected porous carbon nanorods and graphene sheets for lithium–sulfur batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2015, 747: 59–67.
- [71] LI Q, WANG H J, MA J J, et al. Porous Fe₂O₃-C microcubes as anodes for lithium-ion batteries by rational introduction of Ag nanoparticles[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 735: 840–846.
- [72] LIN X, WANG H Q, DU H W, et al. Growth of lithium lanthanum titanate nanosheets and their application in lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(2): 1486–1492.

Pitch Porous Carbon@C₃N₄ Composite Sulfur Carrier and Electrochemical Properties of Lithium–Sulfur Batteries

DONG Wei^{1,2}, LI Su¹, ZHAO Meina¹, MENG Lingqiang¹, YANG Fang^{1,2}, HONG Xiaodong³, WU Xiaoguang^{1,2}, JI Lingxiao¹, SHEN Ding^{1,2}, YANG Shaobin^{1,2}

(1. College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China; 2. Key Laboratory of Mineral High Value Conversion and Energy Storage Materials of Liaoning Province, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China; 3 School of Materials Science and Hydrogen Energy, Foshan University, Foshan 528000, Guangdong)

Extended Abstract

Introduction Lithium-sulfur batteries are one of the most promising secondary rechargeable batteries due to their high energy density, environmental friendliness, abundant reserves and low price. However, lithium-sulfur batteries have some problems such as poor electrical conductivity at the cathode, structural damage caused by volume expansion during charging and discharging, and shuttle effect caused by polysulfide dissolution, seriously restricting the development of lithium-sulfur batteries. One of the effective methods to solve the problems above is to prepare sulfur-carbon composite cathode materials by using carbon materials as sulfur carriers. Among them, porous carbon can increase the loading of monolithic sulfur, improve the electrical conductivity of the cathode material, inhibit the dissolution of soluble lithium polysulfide, and alleviate the volume expansion. It cannot inhibit the dissolution of soluble lithium polysulfide effectively for a long time due to the weak interaction between the nonpolar and polar soluble lithium polysulfide of the carbon material. Pyridine nitrogen has the maximum binding energy with soluble lithium polysulfide (Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8), which has the most obvious inhibition effect on the shuttle effect. The nitrogen in C₃N₄ is as high as 55.1%, and it is mainly pyridine nitrogen. The preparation method is simple and low cost. Therefore, C₃N₄ modified bituminous mesoporous carbon composites were proposed as sulfur carriers for lithium-sulfur composite batteries. The morphology and structure of the composites, the effect of the composites on the adsorption-catalyzed conversion of soluble lithium polysulfide (Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8), and the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries were investigated.

Methods 5% mass fraction silane coupling agent (KH550) aqueous solution was used to surface treat SiO₂ nanopowder (Jinan Zhiding Welding Materials Co., Ltd., China) and then porous carbon materials were prepared with treated SiO₂ powder with asphalt powder. The porous carbon material was compounded with urea (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China) and a sublimation sulfur powder (Shanghai McLean Biochemical Technology Co., Ltd., China) as a melted sulfur in a ratio of 40:60 to obtain the active material of cathode material. Al foil was used as a collector, and the electrode material was obtained via mixing the active material, carbon black and polyvinylidene fluoride (PVDF) in a ratio of 8:1:1. The CR2025 coin-type cells were assembled in a glove box in Ar gas (<1 ppm of O₂) with cathodes, separator, Li foil as an anode, and electrolyte.

The phase composition and structure were characterized by X-ray diffraction. The surface composition of materials was determined by X-ray photoelectron spectroscopy. The surface morphology was characterized by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The specific surface area was measured by specific surface area analysis based on the BET. The sulfur content was analyzed by thermo gravimetric analysis. The sample structure was determined by a model Sentra R200-L Raman spectroscope. The constant current charging and discharging tests were performed. The CV and EIS were determined by a model CHI660E electrochemical workstation.

Results and discussion A porous carbon composite with C₃N₄ (i.e., AC/C₃N₄) has more reaction sites, greater adsorption, higher electrical conductivity and faster redox kinetics, compared with C₃N₄. This is mainly because AC/C₃N₄ has a large specific surface area and porosity, which is conducive to the capture of polysulfides. Also, this composite increases the contact area of the electrolyte, which is conducive to the penetration of electrolytes, accelerates the transfer of Li⁺ and electrons, thereby promoting the redox kinetics of polysulfides. Moreover, this composite provides more reaction sites for electrochemical reactions, enabling the redox reaction to proceed quickly and improving the utilization rate of sulfur. In the calcination process, urea pyrolysis forms C₃N₄ and adheres to the surface of porous carbon. AC/C₃N₄/S contains rich pyridine nitrogen, which can effectively anchor polysulfides. This composite has a great adsorption capacity for soluble lithium polysulfide (Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8) and can effectively inhibit the dissolution of lithium polysulfide (Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8), thus reducing the shuttle effect.

The results of symmetric cell kinetic test and deposition kinetic test showed that AC/C₃N₄ has more catalytic active sites and a

higher electronic conductivity, thus accelerating the catalytic conversion of polysulfides and promoting the nucleation and growth of Li₂S. The first discharge capacities of the three samples, *i.e.*, C₃N₄/S, AC/S, and AC/C₃N₄/S, are 705, 1 084 mA·h/g, and 1 248 mA·h/g, respectively, at a current density of 0.2 C. The voltage differences between the charging and discharging platforms of the three samples are 0.30, 0.21 V, and 0.19 V. Compared with C₃N₄/S, the polarization voltage of AC/C₃N₄/S is significantly reduced. The average discharge specific capacity of AC/C₃N₄/S is 986, 815, 736, 640, 520 mA·h/g and 859 mA·h/g at current densities of 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 C, and 0.2 C, indicating that AC/C₃N₄/S has a better rate performance. This is attributed to the catalytic and adsorption effects of C₃N₄ on lithium polysulfide, which can accelerate the electrochemical reaction rate and inhibit the dissolution of soluble lithium polysulfide (Li₂S_{*x*}, 4 ≤ *x* ≤ 8), resulting in an improved rate performance. The results of CV tests and EIS tests indicated that the difference between the oxidation and reduction peaks of AC/C₃N₄/S is smaller than that of AC/S. The charge transfer resistance of AC/C₃N₄/S is smaller than that of C₃N₄/S. This is because C₃N₄ has a catalytic effect on soluble lithium polysulfide (Li₂S_{*x*}, 4 ≤ *x* ≤ 8), reducing the polarization, enhancing the electrochemical reaction kinetics, accelerating the charge transfer, and reducing the transfer impedance.

Conclusions C₃N₄ was composited with asphalt porous carbon material to obtain a AC/C₃N₄ composite material, which was used as a sulfur carrier for lithium sulfur batteries. The AC/C₃N₄/S composite material had a large specific surface area and porosity, promoting the redox kinetics of polysulfides and providing a buffer space for the volume expansion of sulfur during charging and discharging processes. Meanwhile, polar C₃N₄ adhered to the surface and pores of porous carbon, effectively improving the material adsorption and catalysis of soluble lithium polysulfide (Li₂S_{*x*}, 4 ≤ *x* ≤ 8), reducing shuttle effect and loss of active substances, improving sulfur utilization rate, and ensuring a long-term stability. The first discharge capacity of the AC/C₃N₄/S was 1 248 mA·h/g at a current density of 0.2 C, and the capacity still remained 862 mA·h/g after 100 cycling. The average discharge specific capacity of AC/C₃N₄/S was 986, 815, 736, 640, 520 mA·h/g and 859 mA·h/g at current densities of 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 C, and 0.2 C, indicating that AC/C₃N₄/S had a better rate performance.

Keywords lithium-sulfur batteries; carbon nitride; porous carbon; complex material

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



杨绍斌，辽宁工程技术大学教授，博士生导师。中国硅酸盐学会矿物材料分会理事、中国金属学会材料科学分会理事、工信部锂离子电池高级工程师培训专家、辽宁省矿物高值化与储能材料重点实验室主任。先后主持和参与国家自然科学基金重点项目、国家自然科学基金、教育部博士点基金和省部级科研基金及企业委托项目等 20 项，编著的《锂离子电池制造工艺原理与应用》深受技术工作者好评。发表学术论文 170 余篇，其中 SCI 等检索论文 40 余篇，发明专利授权 22 项。主要研究方向为新能源储能材料、新型碳材料、材料多尺度计算和材料大数据与智能制造。



董伟，辽宁工程技术大学副教授，博士生导师。研究方向为矿物材料在新能源领域的应用。所在课题组研究项目包括：低温锂离子电池无定形碳负极材料、钠离子电池硬碳负极材料储能机理及制备方法；石墨层间距在中间尺度范围内的可控调节及储钠性能研究；微孔离子溶剂化膜减薄机制及煤基炭电容性能研究。