

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201605032

www.whxb.pku.edu.cn

空心碳球负载二硫化硒复合材料作为锂离子电池正极材料

罗雯 黄磊 关豆豆 贺汝涵 李枫 麦立强*

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 制备了一种空心碳球负载二硫化硒($\text{SeS}_2@HCS$)复合材料作为锂离子电池正极材料。通过扫描电子显微镜(SEM), X射线衍射(XRD)以及氮气吸脱附测试(BET)等对产物形貌、组成和结构进行了表征。实验结果显示, 采用模板法结合化学聚合法可以合成形貌均一、单分散的空心碳球; 其直径约为500 nm, 壁厚约为30 nm。进一步采用熔融灌入法可以得到空心碳球负载二硫化硒复合材料。将所制备复合材料组装成电池进行电化学性能测试, 与原始二硫化硒块体材料相比, $\text{SeS}_2@HCS$ 复合材料具有更高的初始容量($100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 初始放电容量为 $956 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和更长的循环寿命($100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 循环200圈), 同时显示出更优异的倍率性能。研究结果表明该复合材料是一种具有应用前景的新型锂离子电池正极材料。

关键词: 二硫化硒; 空心碳球; 大孔隙; 锂离子电池; 正极材料

中图分类号: O646

A Selenium Disulfide-Impregnated Hollow Carbon Sphere Composite as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries

LUO Wen HUANG Lei GUAN Dou-Dou HE Ru-Han LI Feng MAI Li-Qiang*

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

Abstract: A selenium disulfide-impregnated hollow carbon sphere composite was prepared as the cathode material for lithium-ion batteries. The morphology, composition, and structure of the as-synthesized composite were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and the Brunauer-Emmett-Teller (BET) technique. It was found that uniform monodispersive hollow carbon spheres can be synthesized by the template method combined with chemical polymerization. The diameter of the spheres is about 500 nm and the thickness of their wall is about 30 nm. Furthermore, a selenium disulfide-impregnated hollow carbon sphere composite can be achieved by the melting-diffusion method. The electrochemical performance of the as-synthesized composite as a cathode material for lithium-ion batteries was also investigated. Compared with the pristine bulk SeS_2 material, the $\text{SeS}_2@HCS$ composite exhibits higher initial discharge capacity ($956 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), longer cycle life (200 cycles at a current density of $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), and better rate performance. The results indicate that this composite can be considered as a promising candidate for the cathode material of lithium-ion batteries.

Key Words: Selenium disulfide; Hollow carbon sphere; Large pore volume; Lithium-ion battery; Cathode material

Received: February 29, 2016; Revised: May 3, 2016; Published on Web: May 3, 2016.

*Corresponding author. Email: mlq518@whut.edu.cn; Tel: +86-27-87467595.

The project was supported by the International Science & Technology Cooperation Program of China (2013DFA50840), National Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (51425204) and National Key Basic Research Program of China (973) (2013CB934103).

国家国际科技合作专项(2013DFA50840), 国家自然科学基金杰出青年基金(51425204)及国家重点基础研究发展规划项目(973) (2013CB934103) 资助

1 引言

高能量密度锂离子电池因其在电动汽车、智能电网和各种储能器件中具有应用前景而受到广泛的关注^{1,2}。目前,限制锂离子电池能量密度进一步提高的主要因素取决于正极材料^{3,4}。因此,实现电池的高能量密度化,开发高比容量、长寿命和良好稳定性的正极材料已成为当下的研究热点。

近年来,一种以金属锂为负极,单质硫或硫基材料为正极的锂硫电池被认为是当前最具研究吸引力的二次电池体系之一。因其高理论比容量(1675 mAh·g⁻¹)、高能量密度(2600 Wh·kg⁻¹)和硫元素的无毒性、低廉性,锂硫电池或将成为下一代具有广阔发展前景的能量存储器件^{5,6}。但是,硫正极材料的绝缘性和中间产物多硫化物的溶解产生的穿梭效应(shuttle mechanism),导致了有限的循环寿命和电池容量的快速衰减。大量研究表明,引入导电碳基材料是一种高效的解决策略来限制多硫化物的扩散,同时改善电极的导电性⁷⁻⁹。近来,硒作为硫的同族元素,因其更高的电导率和高体积比容量被研究者作为一种新型的锂离子电池正极材料¹⁰。与硫相比,虽然硒具有更好的循环稳定性,但其理论比容量(480 mAh·g⁻¹)较低。因此,开发一种结合硫和硒各自优势的新型电极材料具有重要的现实意义。

2012年,Amine等^{11,12}首次提出将二硫化硒(SeS₂)作为锂离子电池正极材料,并深入研究了其电化学反应机理。随着硫元素在硫硒化合物中的化学计量数升高,其比容量会得到提升,但是其循环稳定性随之变差。在权衡比容量、循环寿命和库仑效率等因素之后,二硫化硒(理论放电比容量为1125 mAh·g⁻¹)被认为是一种很有前景的锂离子电池正极材料。Wang等¹³通过混合退火的方法制备了一种多硫化硒/碳化聚丙烯腈复合材料(SeS₂/CPAN),采用低成本的碳酸盐基电解液,在600 mA·g⁻¹电流密度下,循环1200圈后容量仍有780 mAh·g⁻¹。表明多孔碳基体系可以有效地限制多硫化物的溶解,减小界面电阻,提高电极材料的电化学性能。Qian等¹⁴进一步探索了硫正极材料中少量硒的添加对锂硫电池性能的影响。他们制备出的无定形碳基富硫复合材料(S_{0.94}Se_{0.06}/C)显示出了优异的电化学性能,在1 A·g⁻¹电流密度下循环500圈后,容量仍保持在910 mAh·g⁻¹。

由于二硫化硒和硫、硒具有相似的电化学反

应机制,本文拟采用一种纳米级空心碳球(nano-sized hollow carbon sphere,简称为HCS)作为碳基材料来进行复合改性,以期解决二硫化硒在充放电过程中较差的导电性和多硫化物的扩散问题。纳米级空心碳球具有大的比表面积、大的空腔体积、较短的离子扩散路径和良好的导电性,可以有效改善电极材料的电化学性能¹⁵⁻¹⁸。在充放电过程中,一方面,具有较大空腔的空心碳球可以负载较高含量的活性物质,提高电极材料的振实密度和利用率¹⁹;另一方面,多硫化物等中间产物会被束缚在空心碳球腔体内,达到抑制穿梭效应的目的^{20,21};此外,导电良好的碳球外壳,会明显提高电极材料的导电性,改善电极材料的电化学性能。

因此,本文将纳米空心碳球和二硫化硒进行复合,对该复合电极材料进行研究。空心碳球的制备采用模板法,以二氧化硅作为硬模板,通过化学聚合法包覆高聚物后,在合适温度下碳化,去模板后即可得到形貌均一的空心碳球^{22,23}。二硫化硒活性材料的复合负载技术路线非常成熟,在文献中大多采用混合加热-熔融扩散法(melting-diffusion method)^{15,16,24-26}。最后,获得空心碳球负载二硫化硒复合材料(简称为SeS₂@HCS),采用多种材料现代测试表征手段对该复合电极材料进行表征,研究了该复合电极材料作为锂离子电池正极材料的电化学性能。

2 实验部分

2.1 SeS₂@HCS的制备

实验中所用化学药品购置于国药集团化学试剂有限公司,纯度为分析纯;实验中所用的去离子水由Aquapro公司的分析型实验室纯化水机提供。

2.1.1 HCS的制备

将20 mL去离子水、60 mL无水乙醇和3 mL氨水(28% (w,质量分数))混合,加入0.4 g间苯二酚,搅拌至溶解。10 min后,加入2.8 mL正硅酸四乙酯持续搅拌。10 min后,加入0.56 mL甲醛(36% (w)),室温搅拌24 h。随后,将上述溶液转移至100 mL高压反应釜内,置于100 °C烘箱内,水热反应24 h。取出反应釜后自然冷却至室温,离心分离,用去离子水洗涤3次,用无水乙醇洗涤3次后,置于70 °C烘箱内干燥6 h。将干燥后的橙红色粉末研磨后,在真空管式炉氮气氛围中,800 °C碳化5 h,升温速率为5 °C·min⁻¹。得到黑色粉末,

采用过量氢氟酸(20% (w))刻蚀2次, 用去离子水洗涤2次后置于70 °C烘箱内干燥6 h, 即得到黑色HCS粉末。

2.1.2 SeS₂@HCS的制备

二硫化硒负载于空心碳球内采用混合加热-熔融扩散的方法。具体地, 将质量比为3:1的二硫化硒粉末和上述制备的空心碳球粉末混合后, 在研钵内充分研磨1 h。将混合粉末置于10 mL铁氟龙反应釜中, 置于115 °C烘箱内保温24 h, 自然冷却至室温后, 即得到黑色SeS₂@HCS粉末。

2.2 材料表征

材料的表征使用场发射扫描电镜(FE-SEM, JEOL-7100F, 日本生产), 透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F STEM/EDS, 日本生产), X射线衍射仪(XRD, D8 Advance X-ray 衍射仪, 德国生产, 采用Cu K_α辐射($\lambda = 0.15418$ nm))。拉曼(Raman)测试使用激光显微拉曼光谱仪(Renishaw IN VIA, 英国生产)。氮气吸脱附测试使用比表面及孔径分析仪(Tristar II 3020)。热重(TG)分析使用综合热分析仪(Netzsch STA 449C, 德国生产), 测试条件为, 在氮气氛围中, 从室温升温到600 °C, 升温速率10 °C·min⁻¹。

2.3 电化学性能测试

将活性物质(SeS₂@HCS复合材料或原始SeS₂

块体材料)、乙炔黑、粘结剂(聚偏氟乙烯, PVDF)以质量比70:20:10混合后研磨充分, 以*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为分散溶剂进行分散, 超声1 h后, 均匀地涂布于铝箔上, 70 °C真空干燥24 h。采用压片机, 制备成直径为1 cm的小圆片, 电极物质平均负载量约为1.5–2.0 mg·cm⁻²。以锂片为参比电极和对电极, 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC + DEC (体积比为1:1)为电解液, Celgard 2400为隔膜, 组装成CR 2016型扣式电池。在蓝电电池测试系统(LAND CT2001A)上, 采用工作电压区间为0.8–4.0 V (vs Li/Li⁺)进行充放电测试。在电化学工作站(CHI600E)上, 采用扫描频率100 kHz–0.01 Hz进行电化学阻抗测试。实验中比容量的计算基于活性物质质量。

3 结果与讨论

图1为合成的空心碳球的形貌表征。从其SEM图(图1(a–c))中可以看出, 所得产物为表面光滑的完整小球。球的直径尺寸约为500 nm, 小球单分散且尺度均一。从其TEM图(图1(d, e))可以明显看出小球为空心结构。结果表明, 在经过氢氟酸刻蚀后, 模板二氧化硅已被完全除去, 并且所得到的空心碳球结构保持完整无坍塌。图1f的高分辨TEM图表明, 纳米空心球的壁厚约为30 nm。这种

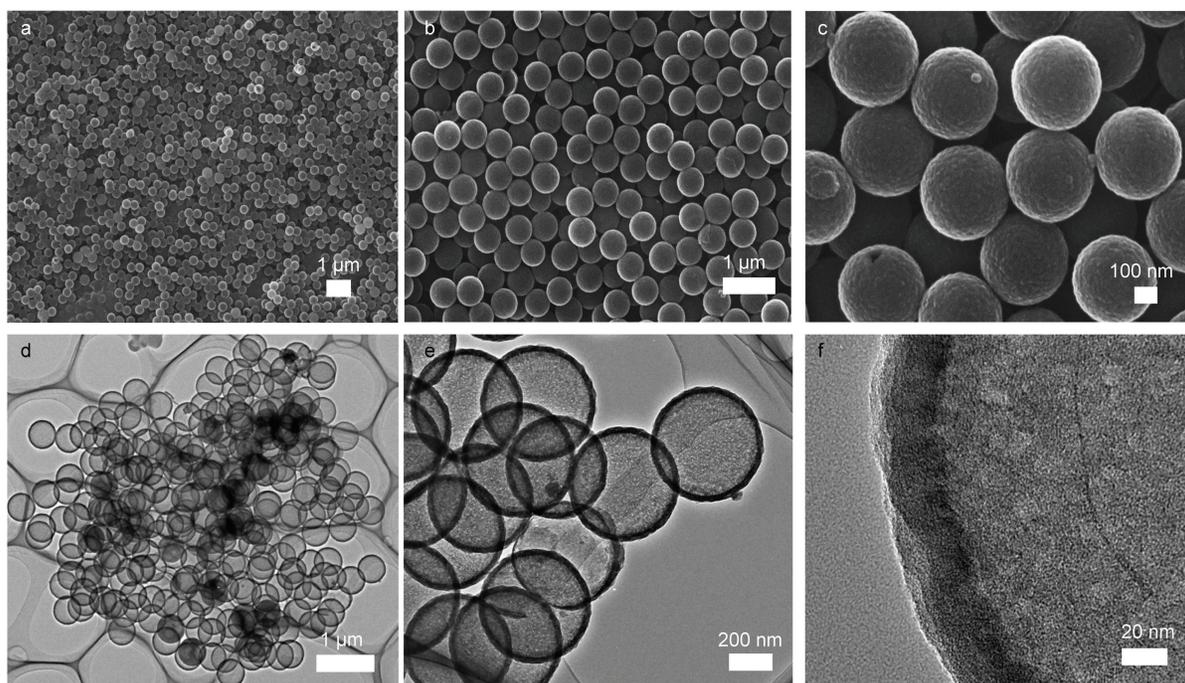


图1 空心碳球的(a–c) SEM图和(d–f) TEM图

Fig.1 (a–c) SEM and (d–f) TEM images of hollow carbon spheres

结构稳定并具有较大空腔的空心碳球，将会是一种理想的碳基载体。

将上述所制备的空心碳球作为碳基载体，与二硫化硒(SeS_2)块体材料进行复合。图2a是经过充分研磨的 SeS_2 和HCS混合物的SEM图。从图中可以看出，空心碳球周围有尺寸在微米级以上、形状不均一的原始 SeS_2 块体颗粒。在经过混合加热-熔融灌注方法将 SeS_2 灌入HCS后，从其SEM图(图2b)清晰看到，碳球周围没有 SeS_2 大颗粒，空心碳球结构变成了实心结构(图S1 (Supporting Information))。在较高分辨率下进一步观测碳球(图2c)，负载活性物质的碳球和原始碳球相比，其尺寸大小和完整性保持良好，其表面变得较粗糙，这些可能是残留的少量未被完全负载的 SeS_2 活性物质。此外，通过能谱测试，对所得复合材料进行元素分布分析(图2d)，碳球结构内的碳元素分布和硫元素、硒元素分布重叠，表明 SeS_2 活性物质已均匀地分散在碳基空心结构之中。以上实验结果表明 SeS_2 活性物质已被完全负载在空心碳球内部。

图3(a)是 SeS_2 @HCS复合材料等产物的XRD图。对于原始 SeS_2 块体材料，其XRD图谱具有 SeS_2 特有的晶体衍射峰。对于空心碳球的XRD图谱，可以明显看到只有 26° 和 46° 两处较宽的峰

包，对应无定形碳¹⁷。对获得的 SeS_2 @HCS进行XRD分析，明显发现原始 SeS_2 材料的特征衍射峰已全部消失，只观测到无定形碳的衍射峰，这是由于 SeS_2 被包含在碳球内部，其衍射峰被掩盖，也证实了空心碳球对活性物质 SeS_2 较为强烈的限制作用。类似于XRD图谱所得结果，在对 SeS_2 @HCS进行Raman测试表征时(图3(b))，也同样没有观测到 SeS_2 的拉曼特征峰，只有两个较宽的位于 1350 和 1600 cm^{-1} 的拉曼特征峰，这两处峰分别归属于碳的无序化石墨峰(D峰)和结晶化石墨峰(G峰)¹⁸。XRD和Raman表征进一步证实 SeS_2 被HCS限制在空心结构内，形成了一种稳定的无定形复合材料。

对 SeS_2 @HCS和HCS的氮气吸附脱附曲线测试结果如图3(c)所示，和原始的HCS(比表面积： $422.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ；孔体积： $0.74\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)相比， SeS_2 @HCS复合材料的比表面积($26.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和孔体积($0.06\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)急剧地减小。该测试结果证实， SeS_2 被成功地灌入在空心碳球中，并占据了空心体积。对 SeS_2 @HCS复合材料的热重分析结果如图3(d)所示，在 120°C 左右的质量损失为样品表面的吸附水等，随着温度升高，随后的质量损失对应 SeS_2 ，测试结果表明负载于空心碳球中的 SeS_2 的质量分

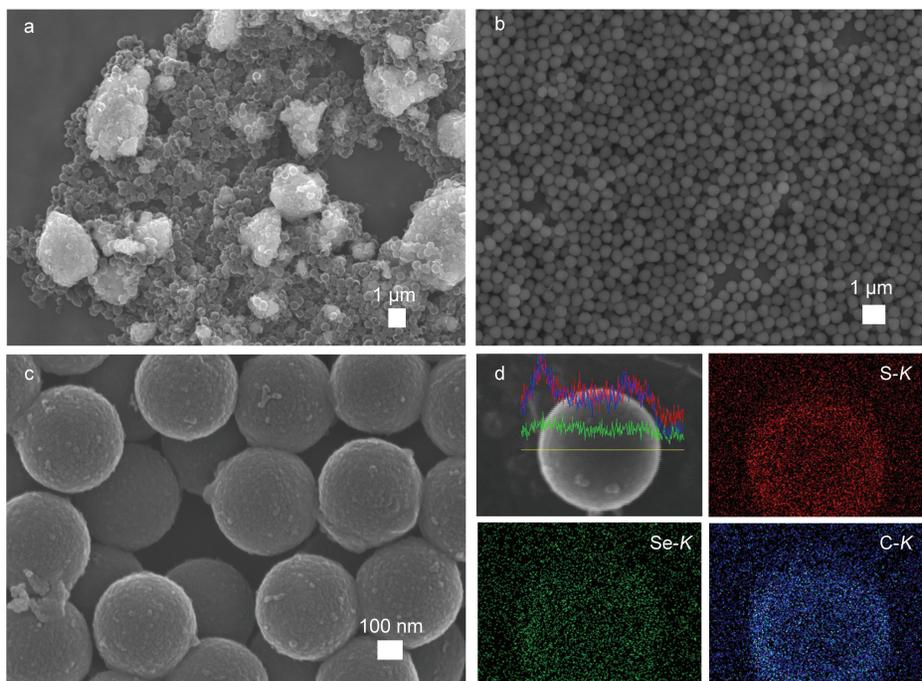


图2 SEM图及元素分布图

Fig.2 SEM images and elemental mapping images

(a) SEM images of mixture (pristine SeS_2 and HCS); (b and c) SEM images of SeS_2 @HCS; (d) elemental mapping images of sulfur, selenium and carbon in SeS_2 @HCS

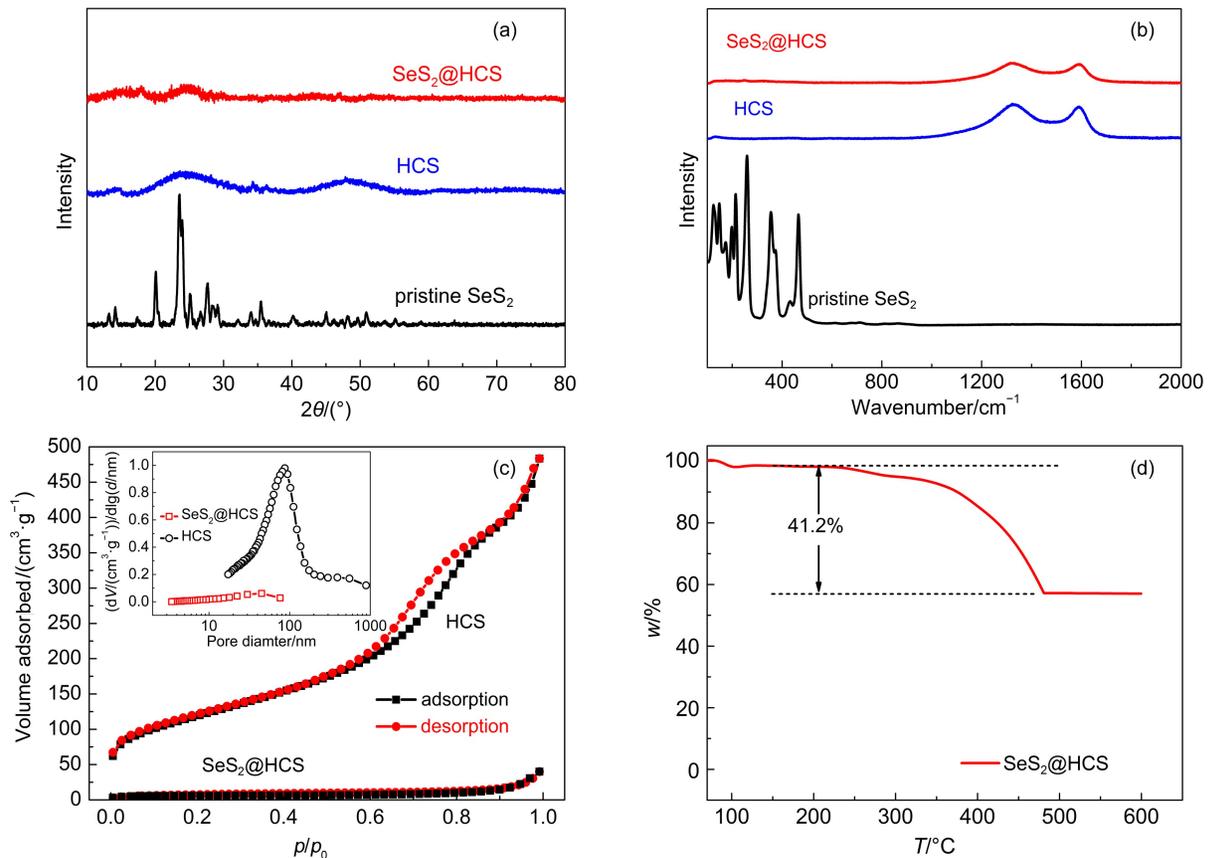


图3 (a) XRD图, (b)拉曼谱图, (c)氮气吸脱附等温线及(d)热重曲线

Fig.3 (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, (c) N_2 adsorption-desorption isotherms, and (d) TG curve

(a) X-ray diffraction (XRD) patterns of pristine SeS_2 , HCS, and $\text{SeS}_2@\text{HCS}$; (b) Raman spectra of pristine SeS_2 , HCS, and $\text{SeS}_2@\text{HCS}$; (c) N_2 adsorption-desorption isotherms of HCS and $\text{SeS}_2@\text{HCS}$; (d) thermogravimetry (TG) curve of $\text{SeS}_2@\text{HCS}$

数为41.2% (w)。该结果与前述比表面积测试分析结果吻合, 均证实了这种大孔容空心碳球可以实现较高的活性物质负载量。

为了研究 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料的电化学性能, 对所制备的复合材料组装扣式锂电池进行如下电化学性能表征与测试, 电位工作窗口为0.8–4.0 V。图4(a)是 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下前三圈的充放电曲线。图中表明, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料的首次放电容量和充电容量分别为956和930 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。第二圈和第三圈的放电容量分别为916.9和888.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 和第一圈相比仅有较小的衰减。此外, 在2.18 V处有一个较短的平台, 这个平台对应于 SeS_2 转化成多硫化锂/多硒化锂 (polysulfide/polyselenium) 的过程²⁷。在1.96 V有一个较长且平坦的平台, 这个平台对应于多硫化锂/多硒化锂转化成 Li_2S 和 Li_2Se 的过程。作为对比研究, 将原始 SeS_2 块体材料组装扣式锂电池进行测试, 如图4(b)所示, 原始 SeS_2 块体材料在 100

$\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 也具有两个典型的特征放电平台。其第一圈、第二圈和第三圈的放电容量分别为665.1、593.7和513.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出较低的初始容量和容量保持率。此外, 原始 SeS_2 块体材料充放电过程中过电势很大, 极化严重, 这是由于电极较差的导电性所导致。为了深入探究 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料的电化学反应机理, 进一步观测随后的第20、50和100圈充放电过程。如图4(c)所示, 在2.18 V处较短的平台逐渐变得更长且更平坦, 该原因是随着 SeS_2 活性物质的逐步活化, SeS_2 向多硫化锂/多硒化锂的转化更容易; 同时, 在1.96 V的平台变得更短, 说明随着反应的进行, 发生了不可逆的容量衰减, 这可能是由于较长循环后, 多硫化锂/多硒化锂等中间产物仍不可避免地会有部分溶解在电解液之中¹²。

图4(d)是 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环-容量-库仑效率图。从图中可以看出, 其首次放电容量和库仑效率分别为733.3

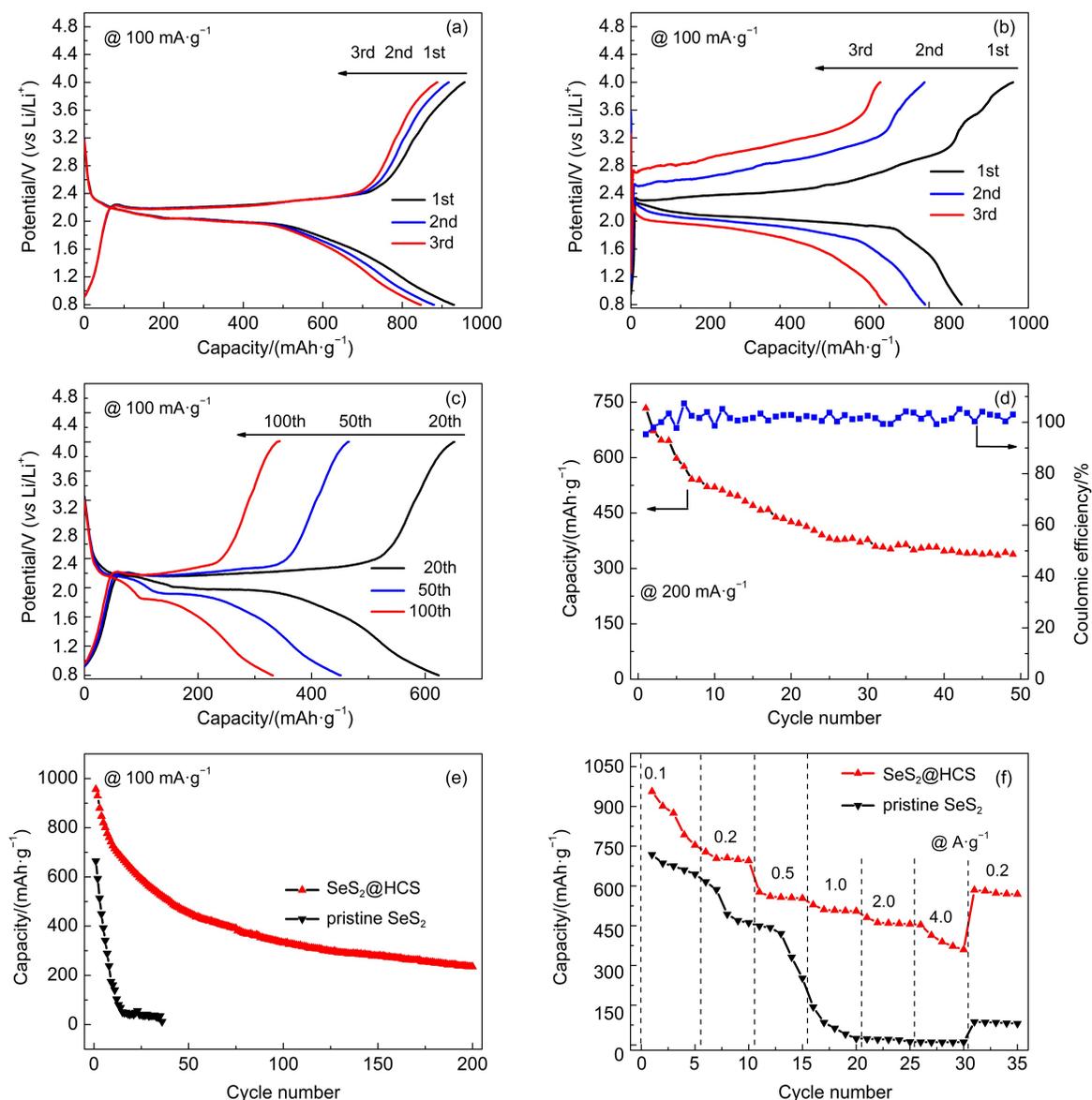


图4 电化学性能表征

Fig.4 Characterization of electrochemical performance

(a) 1st, 2nd, and 3rd charge-discharge voltage profiles of $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (b) 1st, 2nd, and 3rd charge-discharge voltage profiles of pristine SeS_2 at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (c) 20th, 50th, and 100th charge-discharge voltage profiles of $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (d) cycling performance of $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ at $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (e) cycling performance of $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ and pristine SeS_2 at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (f) rate capacity of $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ and pristine SeS_2

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和95.8%。在第二圈后,随后循环过程的库仑效率接近维持在100%,显示出电极材料高的库仑效率。在50圈充放电循环后, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料放电容量仍有 $338.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,表明该复合材料具有良好的容量保持性。进一步,对比研究了 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 和原始 SeS_2 块体材料在更长充放电过程中的循环性能。如图4(e)所示,当以 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度进行恒流充放电时, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料和原始 SeS_2 块体材料的首次放电容量分别为 956 和 $664.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。循环200圈后, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 的容

量仍有 $235.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,显示出了良好的循环稳定性,且循环过程中库仑效率高(图S2 (Supporting Information))。而原始 SeS_2 块体材料在循环35圈之后容量只有 $11.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,并且随后循环过程中,几乎不能再提供有效容量,表明未经修饰的原始 SeS_2 块体材料比容量低,循环寿命短,电化学性能非常不理想。

图4(f)是 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料和原始 SeS_2 块体材料在不同倍率下的循环性能图。当电流密度从 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 逐渐递增至 $4000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 进行倍率充放

电时, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料的放电比容量从 $956.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 衰减到 $452.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 仍能具有较高的比容量, 且循环过程中该复合材料的库仑效率高(图 S3 (Supporting Information)). 而原始 SeS_2 块体材料的放电比容量从 $717.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 衰减到 $10.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 特别地, 在 $4000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高倍率下, 原始 SeS_2 块体材料几乎不提供电化学可逆容量, 而在此电流密度下, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料的放电容量高达原始 SeS_2 块体材料放电容量的 42 倍。在电流密度重新恢复到 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料的放电容量仍有 $584.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 84% (基于 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 第 10 和 31 圈放电容量分别为 695.3 和 $584.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 进行计算)。以上测试结果表明 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料具有优异的倍率恢复性。

为了探究 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料的电化学性能优于原始 SeS_2 块体材料的原因, 对电池进行了电化学交流阻抗(EIS)的测试。如图 5 所示, 阻抗曲线均由高频区的半圆和低频区的直线组成。半圆部分是由于电解液/电极界面的电荷传递反应引起的阻抗, 直线部分是由于离子在电极中的扩散引起的阻抗。半圆半径越小, 对应电阻越小; 直线斜率越大, 对应扩散越快^{13,14,28,29}。从图 5 可以看出, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料的界面接触电阻远小于原始 SeS_2 块体材料。由于 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料较低的电荷传递, 保证了电荷能在电极材料中快速传递, 因而明显地改善了电极材料的电化学性能。

综上实验结果, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合电极材料良好的电化学性能主要是由于以下三点: 一是引入导电碳球的包覆, 明显减小了电极材料的界面接触

电阻, 大大增强其导电性, 减小了电极极化; 二是空心碳球能负载并部分限制 SeS_2 活性物质于空腔内, 减少循环过程中多硫化物/多硒化物等中间产物的溶解, 保证了较高的库仑效率和良好的循环稳定性; 三是纳米级 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料和块体 SeS_2 材料相比, 提高了锂离子的嵌入反应动力学和离子扩散速度, 加快了电化学反应过程, 因而能够改善材料的电化学性能。

4 结 论

本文通过模板法结合化学聚合法合成了单分散、纳米级空心碳球, 其直径约为 500 nm , 壁厚约为 30 nm ; 再通过混合加热-熔融扩散法, 制备出空心碳球负载二硫化硒复合材料。将所制备的 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料作为锂离子电池正极材料, 考察了其电化学性能。研究表明, 在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料的首次放电容量和充电容量分别为 956 和 $930 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在循环 200 圈后, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料放电比容量仍有 $235.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而原始 SeS_2 块体材料已几乎不能提供电化学容量。特别地, $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 复合材料在 $4000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高倍率下, 放电比容量能高达 $452.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 显示出了良好的倍率性能。电化学交流阻抗测试表明纳米空心碳球的引入, 极大地减小了电极材料的电荷转移阻抗, 使锂离子在电化学反应过程中的极化降低。因此, 空心碳球负载二硫化硒复合材料有希望作为下一代新型的锂离子电池正极材料。

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Bruce, P. G. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 752. doi: 10.1016/j.ssi.2008.01.095
- (2) Mai, L.; Tian, X.; Xu, X.; Chang, L.; Xu, L. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11828. doi: 10.1021/cr500177a
- (3) Kang, B.; Ceder, G. *Nature* **2009**, *458*, 190. doi: 10.1038/nature07853
- (4) Mai, L. Q.; Yang, S.; Han, C. H.; Xu, L.; Xu, X.; Pi, Y. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1551. [麦立强, 杨 霜, 韩春华, 徐林, 许 絮, 皮玉强. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1551.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110710
- (5) Yang, Y.; Zheng, G.; Cui, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3018. doi: 10.1039/C2CS35256G

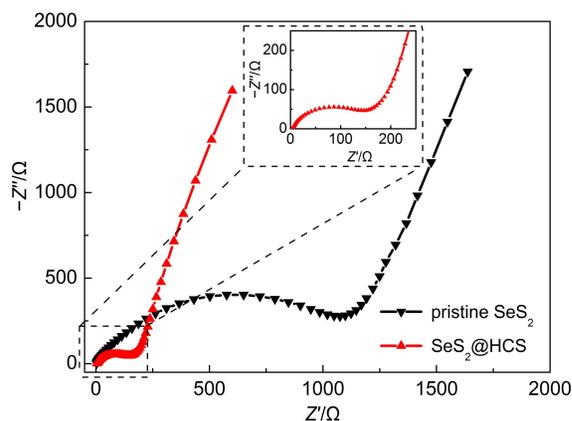


图5 原始 SeS_2 及 $\text{SeS}_2@\text{HCS}$ 的电化学阻抗图
Fig.5 Electrochemical impedance spectra of pristine SeS_2 and $\text{SeS}_2@\text{HCS}$

- (6) Yao, Z. D.; Wei, W.; Wang, J. L.; Yang, J.; Nuli, Y. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1005. [姚真东, 魏巍, 王久林, 杨军, 努丽燕娜. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1005.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110345
- (7) Kim, J.; Lee, D. J.; Jung, H. G.; Sun, Y. K.; Hassoun, J.; Scrosati, B. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1076. doi: 10.1002/adfm.201200689
- (8) Li, Q. Z.; Li, Y. H.; Li, Y. J.; Liu, Y. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 1474. [李庆洲, 李玉惠, 李亚娟, 刘又年. 物理化学学报, **2014**, *30*, 1474.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201406041
- (9) Ji, X.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500. doi: 10.1038/NMAT2460
- (10) Yang, C. P.; Xin, S.; Yin, Y. X.; Ye, H.; Zhang, J.; Guo, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 8363. doi: 10.1002/anie.201303147
- (11) Abouimrane, A.; Dambournet, D.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Weng, W.; Amine, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4505. doi: 10.1021/ja211766q
- (12) Cui, Y.; Abouimrane, A.; Lu, J.; Bolin, T.; Ren, Y.; Weng, W.; Sun, C.; Maroni, V. A.; Heald, S. M.; Amine, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8047. doi: 10.1021/ja402597g
- (13) Luo, C.; Zhu, Y.; Wen, Y.; Wang, J.; Wang, C. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4082. doi: 10.1002/adfm.201303909
- (14) Li, X.; Liang, J.; Zhang, K.; Hou, Z.; Zhang, W.; Zhu, Y.; Qian, Y. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3181. doi: 10.1039/c5ee01470k
- (15) Zhang, C.; Wu, H. B.; Yuan, C.; Guo, Z.; Lou, X. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *124*, 9730. doi: 10.1002/ange.201205292
- (16) Jayaprakash, N.; Shen, J.; Moganty, S. S.; Corona, A.; Archer, L. A. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *123*, 6026. doi: 10.1002/ange.201100637
- (17) Zhang, J.; Fan, L.; Zhu, Y.; Xu, Y.; Liang, J.; Wei, D.; Qian, Y. *Nanoscale* **2014**, *6*, 12952. doi: 10.1039/C4NR03705G
- (18) Qu, Y.; Zhang, Z.; Jiang, S.; Wang, X.; Lai, Y.; Liu, Y.; Li, J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12255. doi: 10.1039/C4TA02563F
- (19) Li, D.; Han, F.; Wang, S.; Cheng, F.; Sun, Q.; Li, W. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2208. doi: 10.1021/am4000535
- (20) Wang, H.; Yang, Y.; Liang, Y.; Robinson, J. T.; Li, Y.; Jackson, A.; Cui, Y.; Dai, H. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2644. doi: 10.1021/nl200658a
- (21) Lu, S.; Cheng, Y.; Wu, X.; Liu, J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2485. doi: 10.1021/nl400543y
- (22) Li, W.; Chen, D.; Li, Z.; Shi, Y.; Wan, Y.; Wang, G.; Jiang, Z.; Zhao, D. *Carbon* **2007**, *45*, 1757. doi: 10.1016/j.carbon.2007.05.004
- (23) Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073. doi: 10.1002/adma.200501576
- (24) Luo, C.; Xu, Y.; Zhu, Y.; Liu, Y.; Zheng, S.; Liu, Y.; Langrock, A.; Wang, C. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8003. doi: 10.1021/nn403108w
- (25) Li, Z.; Yuan, L.; Yi, Z.; Liu, Y.; Huang, Y. *Nano Energy* **2014**, *9*, 229. doi: 10.1016/j.nanoen.2014.07.012
- (26) Li, Z.; Jiang, Y.; Yuan, L.; Yi, Z.; Wu, C.; Liu, Y.; Strasser, P.; Huang, Y. *ACS Nano* **2014**, *8*, 9295. doi: 10.1021/nn503220h
- (27) Zhang, Z.; Li, Z.; Hao, F.; Wang, X.; Li, Q.; Qi, Y.; Fan, R.; Yin, L. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2500. doi: 10.1002/adfm.201303080
- (28) Luo, W.; Zhang, P.; Wang, X.; Li, Q.; Dong, Y.; Hua, J.; Zhou, L.; Mai, L. *J. Power Sources* **2016**, *304*, 340. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.047
- (29) Zhang, Z.; Jiang, S.; Lai, Y.; Li, J.; Song, J.; Li, J. *J. Power Sources* **2015**, *284*, 95. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.019

空心碳球负载二硫化硒复合材料作为锂离子电池正极材料

罗 雯 黄 磊 关豆豆 贺汝涵 李 枫 麦立强*

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

A Selenium Disulfide-Impregnated Hollow Carbon Sphere Composite as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries

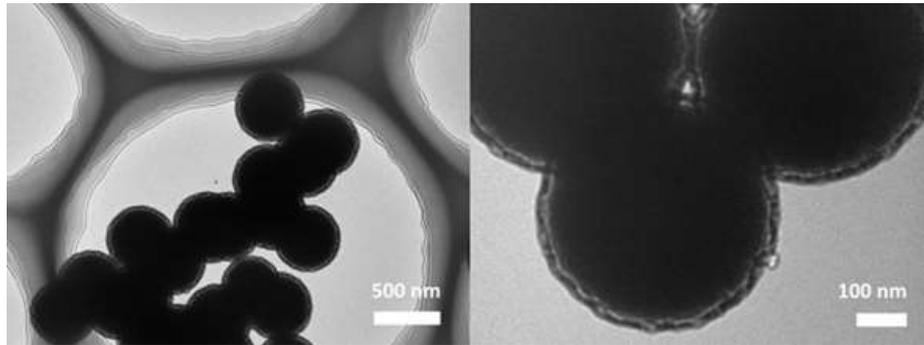
LUO Wen HUANG Lei GUAN Dou-Dou HE Ru-Han LI Feng

MAI Li-Qiang*

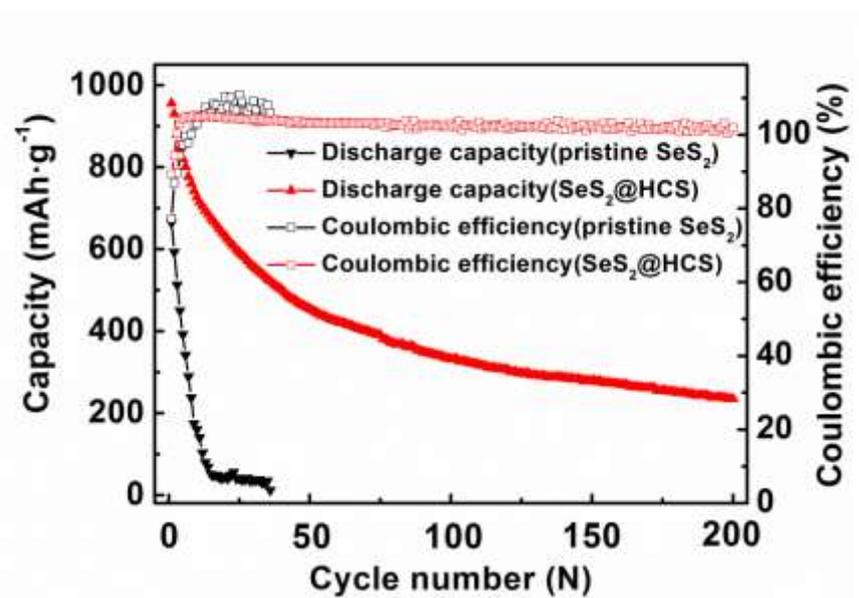
(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

*Corresponding author. Email: mlq518@whut.edu.cn; Tel: +86-27-87467595.

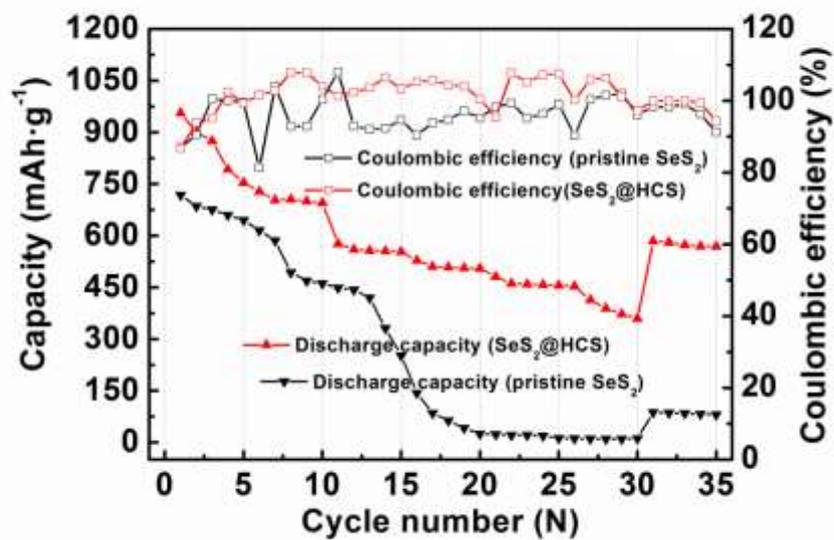


附图1 SeS₂@HCS 的 TEM 图
Fig.S1 TEM images of SeS₂@HCS



附图2 SeS₂@HCS 和原始 SeS₂ 块体材料在 100 mA·g⁻¹ 电流密度下循环性能及库仑效率

Fig.S2 Cycling performance and coulombic efficiency of SeS₂@HCS and pristine SeS₂ bulk material at the current density of 100 mA·g⁻¹



附图 3 SeS_2 @HCS 和原始 SeS_2 块体材料倍率性能及库伦效率

Fig.S3 Rate performance and coulombic efficiency of SeS_2 @HCS and pristine SeS_2 bulk material