

Mn₂O₃/Fe₂O₃/少层石墨烯/硫锂硫 电池正极材料的制备及其 电化学性能

Synthesis and electrochemical performance
of Mn₂O₃/Fe₂O₃/few layers graphene/
sulfur cathode for lithium-sulfur batteries

王楠^{1,2}, 齐新^{1,2}, 彭思侃^{1,2}, 陈翔^{1,2}, 王晨^{1,2}, 戴圣龙¹, 燕绍九^{1,2}

(1 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2 北京石墨烯
技术研究院有限公司, 北京 100094)

WANG Nan^{1,2}, QI Xin^{1,2}, PENG Si-kan^{1,2}, CHEN Xiang^{1,2},
WANG Chen^{1,2}, DAI Sheng-long¹, YAN Shao-jiu^{1,2}

(1 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;
2 Beijing Graphene Institute of Technology, Beijing 100094, China)

摘要: 采用熔盐法、层间催化剥离法、退火工艺及熔化扩散法制备出 Mn₂O₃/Fe₂O₃/少层石墨烯/硫复合材料作为锂硫电池正极材料。高导电少层石墨烯构成三维导电网络, 为电极反应过程中电子传输提供通道, 有利于提升锂硫电池的比容量。金属氧化物颗粒均匀分布在少层石墨烯表面, 对多硫化物具有强烈化学吸附作用, 能够有效抑制多硫化物的溶解和迁移效应, 有利于增强锂硫电池循环稳定性。结果表明, Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S 电极显示出高比容量和优异的循环性能。0.1 C 倍率下, 其初始容量高达 886.3 mAh · g⁻¹, 100 圈循环后容量保持率高达 88.1%。

关键词: 三氧化二锰; 三氧化二铁; 插层; 锂硫电池

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000246

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)08-0110-09

Abstract: Mn₂O₃/Fe₂O₃/few layer graphene/sulfur composites were prepared by melted salt method, interlayer catalytic exfoliation, annealing and melt diffusion method in sequence for lithium-sulfur batteries cathode. The three-dimensional conductive network formed by highly conductive few layers graphene provides electron transfer channel, thus promoting the high capacity performance of lithium-sulfur batteries. The metal oxides distributed uniformly on the surface of graphene exhibit strong interaction towards polysulfides, which can restrain the dissolution of polysulfides and shuttle effect and promote the cycling performance of lithium-sulfur batteries. As a result, the Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S cathode shows high capacity and cycling performance. The cathode delivers an initial discharging capacity of 886.3 mAh · g⁻¹ with a high capacity retention of 88.1% after 100 cycles at rate of 0.1 C.

Key words: Mn₂O₃; Fe₂O₃; intercalation; lithium-sulfur battery

因具有高理论比容量(1675 mAh · g⁻¹)和高能量密度(2600 Wh · kg⁻¹), 锂硫电池作为极具前景的储能器件引起人们的高度关注^[1-2]。锂硫电池在电动汽车、3C 产品及其他可再生能源储存方面都极具应用前景。另外, 硫作为地球储量最丰富的元素之一具有环境友好性和低廉的价格。然而, 锂硫电池的实际应用受到以下两个主要因素的影响: (1) 硫及其放电产物

(Li₂S/Li₂S₂) 导电性差, 降低了硫作为锂硫电池活性物质的利用率, 同时也严重影响锂硫电池的倍率性能; (2) 锂硫电池充放电过程中产生的多硫化物易溶解于电解液, 从而产生穿梭效应以及 Li₂S/Li₂S₂ 的严重偏析, 最终导致电池容量的迅速衰减^[3-4]。过去的几十年里, 为解决这些问题, 最常见的方法是将碳材料作为硫载体。因碳材料具有高电导率和大比表面积, 以碳材

料作为硫载体能够提高硫的利用率,同时也能通过物理相互作用在一定程度上起到固定多硫化物的作用。至今,有多种碳材料被用作锂硫电池的硫载体,例如介孔碳^[5],中空多孔碳^[6],碳纳米管^[7]和石墨烯^[8]等。但是,由于碳材料表面是非极性的,无法对极性的多硫化物起到有效的锚固作用,导致在锂硫电池长周期循环过程中经常出现容量严重衰减现象。

最近,研究表明金属氧化物(包括 TiO_2 ^[9], Ti_4O_7 ^[10], MnO_2 ^[11], Mn_2O_3 ^[12], Al_2O_3 ^[13], Fe_2O_3 ^[14], VO_2 ^[15], V_2O_5 ^[16])与多硫化物之间存在强烈的化学相互作用,能够有效固定多硫化物,进而提高锂硫电池的循环稳定性。然而,由于金属氧化物多是绝缘体或半导体,其导电性远低于碳材料。锂硫电池正极材料中添加金属氧化物将降低硫的利用率,影响电池的倍率性能。一种有效的方法是将金属氧化物与高导电性的碳材料结合形成金属氧化物/碳复合材料,这种复合材料兼具高导电性和化学吸附能力。据报道, Fe_2O_3 不仅能够与多硫化物产生强烈的相互作用,同时还能有效促进多硫化物的进一步转化,从而提高锂硫电池的循环稳定性^[14]。以 Fe_2O_3 /石墨烯复合材料作为硫载体的锂硫电池展现出高倍率性能,5 C 倍率下,1000 次循环后,其每圈的容量衰减率仅为 0.049%^[14]。另外, Mn_2O_3 作为多硫化物锚固体也被应用于锂硫电池中。研究表明, Mn_2O_3 能有效抑制穿梭效应,0.5 C 倍率下,200 圈循环后,其容量保持率高达 78.6%^[12]。受上述研究结果启发,通过构建双金属氧化物/高导电石墨烯复合材料作为高性能锂硫电池硫载体可以提升锂硫电池电化学性能。

本工作以 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3$ -插层石墨($\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-GIC}$)为前驱体,制备出一种 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ /少层石墨烯/硫($\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG/S}$)锂硫电池正极材料。对其成分、结构、孔径分布、比表面积以及电极材料的比容量、倍率性能和循环性能等电化学性能进行测试与对比,分析了材料结构对电化学性能的影响。该锂硫电池正极材料中,双金属氧化物由石墨烯层间及表面的 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3$ 经高温氧化得到,这既使得双金属氧化物均匀分散在少层石墨烯表面,又有效防止石墨烯片的团聚,从而构成高电导率的三维导电网络。这有利于提高锂硫电池的容量和循环稳定性。通过这种简单易行的方法制备得到的 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG/S}$ 复合材料可作为高性能锂硫电池的正极材料。

1 实验材料与方法

1.1 1 阶 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-GIC}$ 制备

1 阶 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-GIC}$ 采用熔盐法插层反应制

备。按照 2 : 3 : 5 的比例称取 300 目天然鳞片石墨、无水氯化锰和无水氯化铁,并密封于不锈钢反应釜中。将不锈钢反应釜置于马弗炉中,450 ℃加热 24 h,升温速率为 10 ℃/min。反应结束后,用稀盐酸洗去粉末表面的氧化物,再使用真空抽滤装置对样品进行清洗。最后,将样品置于鼓风干燥箱中,80 ℃烘干 6 h 得到样品。

1.2 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG}$ 制备

称取 100 mg 的 1 阶 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-GIC}$,置于 100 mL H_2O_2 溶液中反应 2 h,反应产物经超声振荡 30 min。随后采用真空抽滤装置清洗样品。最后,将样品置于鼓风干燥箱中,80 ℃烘干 6 h 得到样品。

1.3 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG}$ 制备

称取两份相同质量的 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG}$ 置于刚玉舟中,待马弗炉温度升至 500 ℃时,将刚玉舟放入炉中,分别进行 30 min 和 60 min 退火处理,得到双金属氧化物-少层石墨烯,分别标记为 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60}$ 。

1.4 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$ 与 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG/S}$ 制备

称取一定量的 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60}$,分别与升华硫按照 1 : 3 的比例混合。将混合物分别装入不锈钢反应釜中,置于鼓风干燥箱中,155 ℃加热 12 h,得到 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 样品。

1.5 材料表征

扫描电镜为 FEI Nova Nano SEM450,工作电压为 15 kV;透射电镜为 FEI Tecnai G2 F30,加速电压为 100 kV,并配有高分辨附件;X 射线衍射仪为 Bruker D8 advance Cu $\text{K}\alpha$ (30 kV, 30 mA, $\lambda=15.406$ nm);拉曼光谱仪为 HORIBA LabRAM HR800;热重分析仪为 NETZSCH,铝坩埚。

1.6 电极制作及组装

电极制备过程如下:(1)按照 8 : 1 : 1 比例称取适量硫基复合材料、导电添加剂(HS 100)和黏结剂(PVDF),以适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂制成正极浆料,磁力搅拌,以使浆料中各物质混合均匀。(2)采用刮刀法将正极浆料均匀涂布在涂炭铝箔集流体上,随后置于红外灯下烘干,再转移至真空烘干箱中 60 ℃下干燥 12 h 以去除正极材料中残余水分。(3)将正极片切成直径 14 mm 的圆片,称取极片质量。

锂硫电池组装过程如下:锂硫电池的组装在手套箱中进行,手套箱中水分含量低于 10^{-6} ,氧气含量低于 10^{-6} 。采用 2016 型纽扣电池壳,直径 14 mm 金属

锂片及直径 16 mm Celgard 2325 隔膜作为电池组件。电解液成分为 1.0 mol/L LiTFSI/DOL : DME (1 : 1)/1.0%(质量分数,下同) LiNO₃。将上述组件叠加在一起,同时使用移液枪滴加适量电解液,控制电解液/硫比例保持在 12 μL · mg⁻¹ 左右。

1.7 电化学性能测试

采用 CHI1000C 多通道恒电位仪对锂硫电池进行循环伏安测试。由于电解液中已添加 LiNO₃, 电位扫描窗口选定为 1.7~2.8 V,以避免循环过程中 LiNO₃ 发生分解。测试温度为 25 ℃,扫描速率为 0.1 mV · s⁻¹。

纽扣电池充放电测试在 CT2001A 型电池测试系统上完成。测试温度为 25 ℃,充放电截止电压范围为 1.7~2.8 V,充放电电流根据实际需要选定。

2 结果与分析

2.1 组织结构表征

图 1 为少层石墨烯制备过程中各阶段产物的 SEM

照片及其形貌变化。天然鳞片石墨呈现完整、密实及规则的片层排列(图 1(a))。高温插层阶段(熔盐法), 气态 FeCl₃ 分子扩散到石墨片层间,石墨片层间距变大,同时少量 MnCl₂ 分子也扩散到石墨片层间,得到 MnCl₂ 和 FeCl₃ 共插层石墨(MnCl₂-FeCl₃-GIC), 石墨片层间距显著增大,更易于剥离(图 1(b))。为实现石墨片层的有效剥离,采用层间催化剥离法制备少层石墨烯(MnCl₂-FeCl₃-FLG)。层间催化法的原理是以 FeCl₃ 为催化剂,H₂O₂ 既作为还原剂又作为氧化剂,反应过程中持续产生的氧气通过体积膨胀实现石墨片层剥离^[17]。经膨胀剥离的石墨片层间距进一步增大,导致层间范德华力大大降低(图 1(c))。经超声振荡,石墨片层间范德华力被破坏,石墨片层完全分离,得到 MnCl₂-FeCl₃-FLG,其片径尺寸约为几个微米(图 1(d))。

采用 XPS 谱图表征 MnCl₂-FeCl₃-FLG 复合材料表面存在的元素及其含量。MnCl₂-FeCl₃-FLG 的 XPS 总谱表明,主要元素 C,Cl,O,Mn,Fe 均共存于 MnCl₂-FeCl₃-FLG 中(图 2)。其中,C1s(248.8 eV),

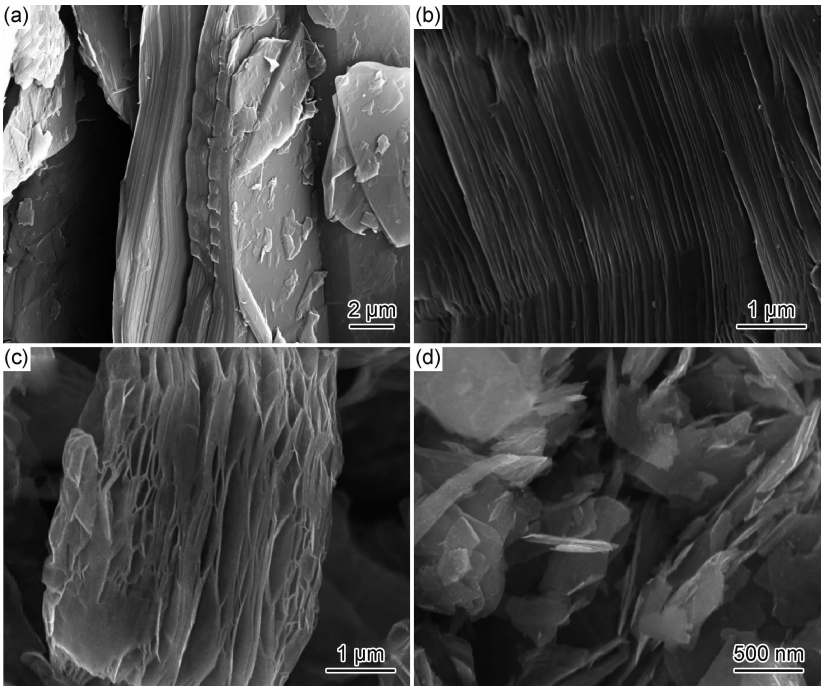


图 1 石墨烯制备过程不同阶段产物的 SEM 照片

(a)天然鳞片石墨;(b)1 阶 MnCl₂-FeCl₃-GIC;(c)经层间催化剥离后的 MnCl₂-FeCl₃-FLG;
(d)进一步超声剥离后的 MnCl₂-FeCl₃-FLG

Fig.1 SEM images of products during graphene preparation

(a)natural graphite;(b)stage-1 MnCl₂-FeCl₃-GIC;(c)MnCl₂-FeCl₃-FLG by interlayer catalytic exfoliation;(d)MnCl₂-FeCl₃-FLG by further ultrasonication

Cl2p(198.8 eV),O1s(532.45 eV),Mn2p(641.9 eV)及 Fe2p(710.9 eV)的原子分数分别为 86.88%,2.81%,

8.58%,0.51%及 1.23%。氧元素的存在可能是制备过程中残留的氧气与碳反应引入的。为进一步研究

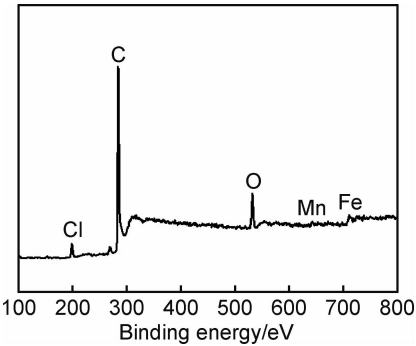


图 2 MnCl₂-FeCl₃-FLG 的 XPS 总谱
Fig.2 XPS survey of MnCl₂-FeCl₃-FLG

MnCl₂-FeCl₃-FLG 制备过程中各阶段产物的结构信息,采用 XRD 和 Raman 光谱表征材料的结构特征(图 3)。如图 3(a)所示,从天然鳞片石墨的 XRD 谱图中可以看出,位于 26.4°的(002)峰是石墨典型的 XRD 特征峰,该峰在插层反应后转化为 9.3°(001),18.6°(002)和 28.1°(003)3 个 1 阶 MnCl₂-FeCl₃-GIC 特征峰^[18-19]。根据布拉格定律可计算出 MnCl₂-FeCl₃-GIC 中碳原子层间距由天然石墨的 0.34 nm 增大至 0.95 nm,该结果与 SEM 照片中观察到的结果相一致。

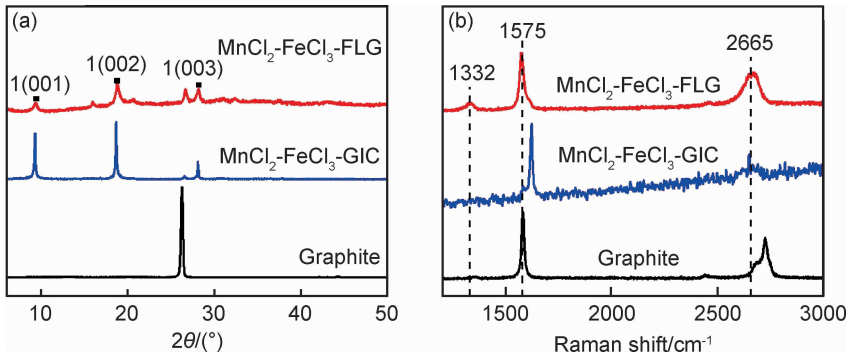


图 3 天然鳞片石墨,1 阶 MnCl₂-FeCl₃-GIC 和 MnCl₂-FeCl₃-FLG 的 X 射线衍射图(a)及 Raman 光谱(b)
Fig.3 XRD patterns(a) and Raman spectra(b) of natural graphite,stage-1 MnCl₂-FeCl₃-GIC and MnCl₂-FeCl₃-FLG

为制备 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG,对 MnCl₂-FeCl₃-FLG 进行退火处理,将金属氯化物转化为金属氧化物。为对比正极材料中不同氧化物含量对锂硫电池电化学性能的影响,对 MnCl₂-FeCl₃-FLG 复合材料进行 30 min 和 60 min 退火处理,分别标记为 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30 和 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG60。从不同退火处理时间下得到的 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30 和 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG60 扫描照片同样可以看出,随着热处理时间的增加,复合材料中金属氧化物颗粒尺寸和占比均有所增加(图 4)。对比表 1 中两种复合材料各元素的含量,可定量地分析退火时间对复合材料中金属氧化物质量分数的变化规律。退火处理过程中,由于

与石墨和 1 阶 MnCl₂-FeCl₃-GIC 特征峰相比,MnCl₂-FeCl₃-FLG 的 3 个 1 阶特征峰仍然保留,位置不变,但是峰强明显减弱,说明剥离过程中 MnCl₂ 和 FeCl₃ 部分析出,但是 1 阶结构仍然保留。此外,在 MnCl₂-FeCl₃-FLG 的 X 射线衍射谱中还存在少量其他阶插层石墨的特征峰,这可能是由剥离过程中部分插层化合物 MnCl₂-FeCl₃ 析出,少量石墨片之间发生堆叠造成的。

如图 3(b)所示,3 种产物的拉曼光谱中均存在微弱的 D 峰,说明石墨片层插层和剥离过程并没有在碳原子层表面造成大量缺陷^[20-21]。根据文献^[22]报道,石墨的拉曼 G 峰位于 1575 cm⁻¹附近。插层反应得到的 1 阶插层化合物中,G 峰位置偏移至 1622 cm⁻¹处,G 峰的偏移是由碳原子与插层化合物 MnCl₂-FeCl₃ 发生电荷转移造成的^[22-23]。催化剥离后,大部分插层氯化物析出,G 峰位置重新回到 1575 cm⁻¹处。此外,碳材料的 2D 峰是由双振动拉曼散射造成的,其峰位置的变化对应石墨中碳原子层数的变化^[24]。与石墨的 2D 峰位置相比,MnCl₂-FeCl₃-GIC 和 MnCl₂-FeCl₃-FLG 的 2D 峰均向低波数方向移动,这表明插层和剥离处理后,石墨的层数在逐渐减少。

高温氧化,部分少层石墨烯被烧蚀,片径尺寸变小。

图 5 为两种复合材料的透射照片,可以看出 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30 复合材料中金属氧化物均匀分布在少层石墨烯表面,且颗粒尺寸较小,这些特点将有利于增强金属氧化物对多硫化物的固定效果。此外,与 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG60 复合材料相比,Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30 复合材料中少层石墨烯片径尺寸更大,这有利于形成三维导电网络,提高电极导电性。同时,该透射结果与前述扫描结果一致,再次证明退火时间增加,会使金属氧化物颗粒变大,石墨烯片径尺寸变小。利用 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30 的透射照片研究经退火处理后生成的金属氧化物状态及石墨烯的层数。

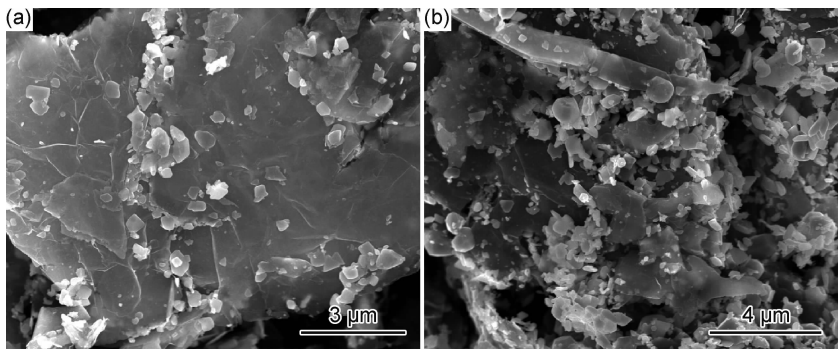


图 4 不同退火处理时间的 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG}$ SEM 照片

(a)30 min;(b)60 min

Fig. 4 SEM images of $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG}$ with different annealing time

(a)30 min;(b)60 min

表 1 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 两种复合材料中主要元素的质量分数 (%)

Table 1 Mass fraction of the main elements in $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ and $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ composites(%)

Composites	C	Mn	Fe	O	S	Cl
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$	28.64	1.51	3.32	6.93	58.16	1.42
$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$	20.19	6.51	9.05	20.19	49.63	3.73

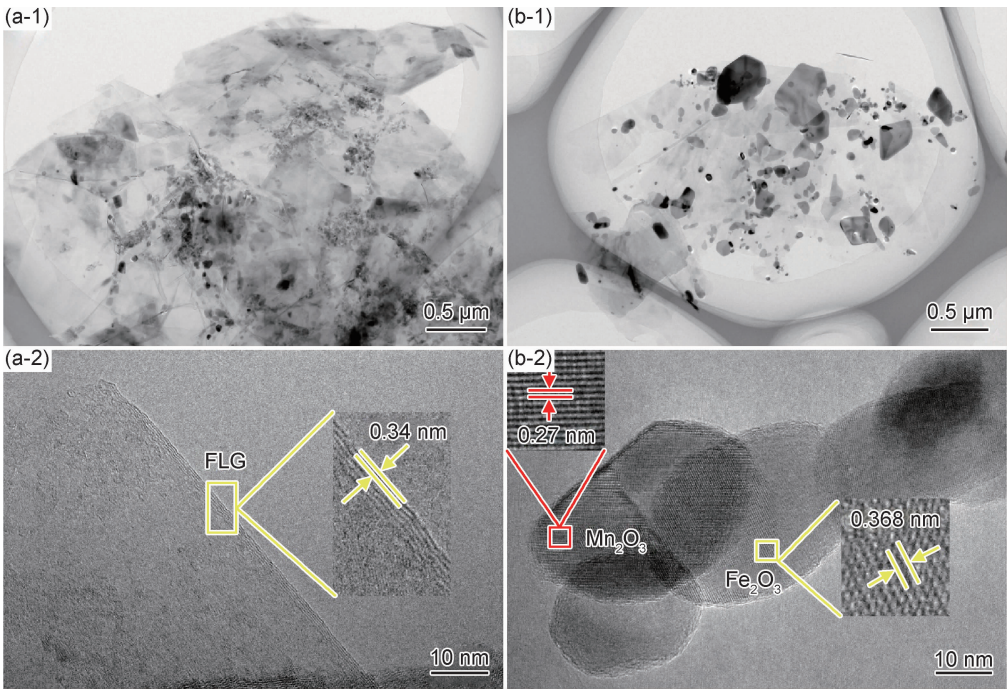


图 5 不同退火处理时间的 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG}$ 透射照片 1-低倍;2-高倍

(a)30 min;(b)60 min

Fig. 5 TEM images of $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG}$ with different annealing time 1-low magnification;2-high magnification

(a)30 min;(b)60 min

如图 5(a-2)所示,石墨烯片约为 4~5 层,其晶格条纹间距约为 0.34 nm,与石墨碳原子片层间距相一致,所得产物为少层石墨烯。进一步测量石墨烯表面的金属化合物晶格条纹间距为 0.27 nm 和 0.368 nm,分别与 Mn_2O_3 的(222)晶面(JCPDS No. 76-0150)和 Fe_2O_3 的(012)晶面(JCPDS No. 87-1166)相一致(图 5

(b-2))。结果表明,经插层、催化剥离及退火处理后所得产物为少层石墨烯片上负载双金属氧化物 Mn_2O_3 和 Fe_2O_3 的复合材料。

利用 Raman 光谱和 X 射线衍射谱进一步研究复合材料中少层石墨烯及双金属氧化物的结构。从图 6(a)的拉曼光谱中可以看出,100~1000 cm^{-1} 波数范

围内出现的拉曼峰主要对应于双金属氧化物的振动峰。位于 223, 291, 406, 606 cm⁻¹ 的拉曼峰对应于 Fe₂O₃^[25], 位于 652 cm⁻¹ 的拉曼峰对应于 Mn₂O₃^[26], 该结果说明双金属氧化物中 Fe₂O₃ 的含量多于 Mn₂O₃。此外, Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG60 复合材料拉曼光谱中 I_D/I_G = 3.16 远远大于复合材料 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30 拉曼光谱中 I_D/I_G = 0.39, 这说明长时

间退火处理会造成石墨烯被氧化, 缺陷增多^[21]。石墨烯表面缺陷增多会导致其电导率下降, 从而降低电极材料的比容量。另外, 图 6 (b) 中复合材料 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30 的 XRD 衍射峰分别与 Mn₂O₃ (JCPDS No. 76-0150) 和 Fe₂O₃ (JCPDS No. 87-1166) 的标准衍射峰相对应, 印证了样品中金属氧化物 Mn₂O₃ 和 Fe₂O₃ 的存在。

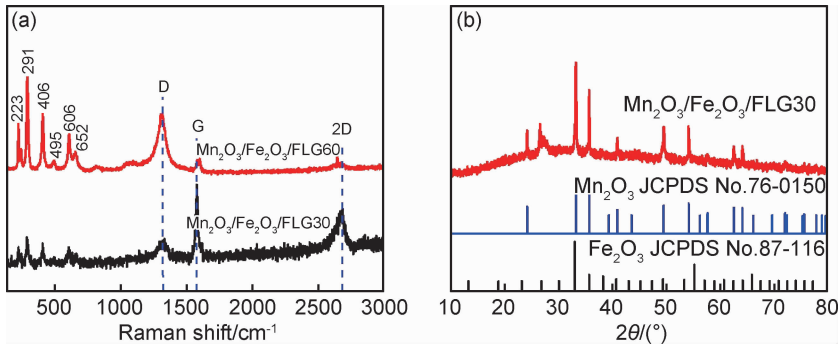


图 6 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30 和 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG60 的拉曼图谱(a)及 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30 的 X 射线衍射图(b)

Fig. 6 Raman spectra of Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30 and Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG60(a) and XRD patterns of Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30(b)

为得到 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG/S 复合材料, 采用熔化扩散法将硫颗粒与 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG 复合。以 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S 复合材料为例表征硫在复合材料中的结构。Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S 的 Raman 光谱显示, 位于 151, 218, 470 cm⁻¹ 的 3 个主峰对应于硫的拉曼峰。同时, XRD 结果表明, 复合材料 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S 中的硫与正交硫具有相同的结构(图 7)。采用热重分析确定 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG 复合材料中金属氧化物的含量以及 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG/S 复合材料中硫含量, 结果显示, 复合材料 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30 中双金属氧化物总质量分数为

29.6%, 而复合材料 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG60 中双金属氧化物总质量分数为 44.9%(图 8(a))。由 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S 与 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG60/S 的 TG 结果可知, 两种复合材料中硫含量均约为 74.8%(图 8(b))。此外, 利用能谱结果定性分析复合材料中金属氧化物所占质量比的变化规律。对比 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S 和 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG60/S 两种复合材料中各元素质量分数可知, C 元素质量分数降低, Mn, Fe 和 O 元素的质量分数均有所增加, 说明随着热处理时间的增加, 两种金属氧化物的含量均有所增加。该结果与上述 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG 复合材料的扫描和透

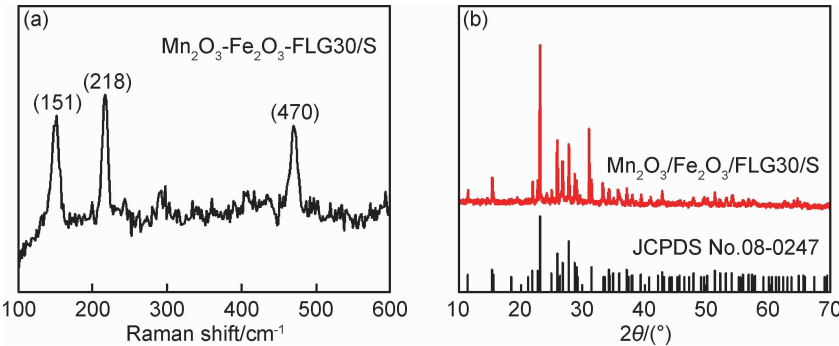


图 7 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S 的拉曼图谱(a)及 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S 的 X 射线衍射图(b)

Fig. 7 Raman spectra of Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S(a) and XRD pattern of Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S(b)

射结果相互印证。

2.2 电化学性能分析

通过复合材料 Mn₂O₃/Fe₂O₃/FLG30/S 和 Mn₂O₃/

Fe₂O₃/FLG60/S 的 CV、倍率性能和循环性能评价两种正极材料的电化学性能。图 9(a) 所示为两种电极的第 1 圈 CV 曲线, 扫描速率为 0.1 mV · s⁻¹, 电压范

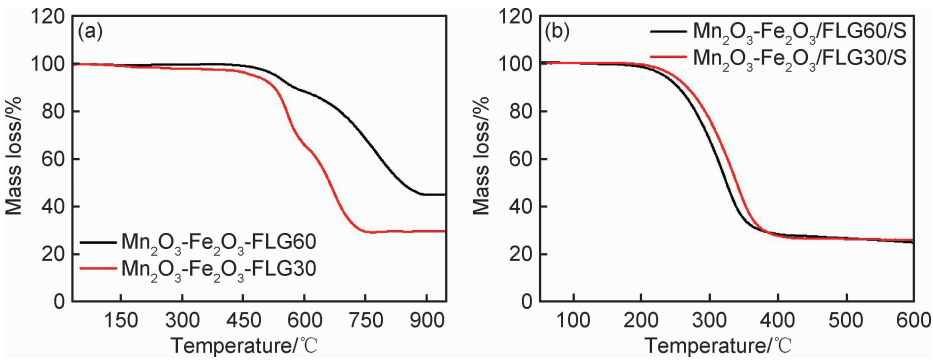


图 8 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60}$ (a) 及 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ (b) 热重分析曲线
Fig. 8 TG curves of $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60}$ (a) and $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ (b)

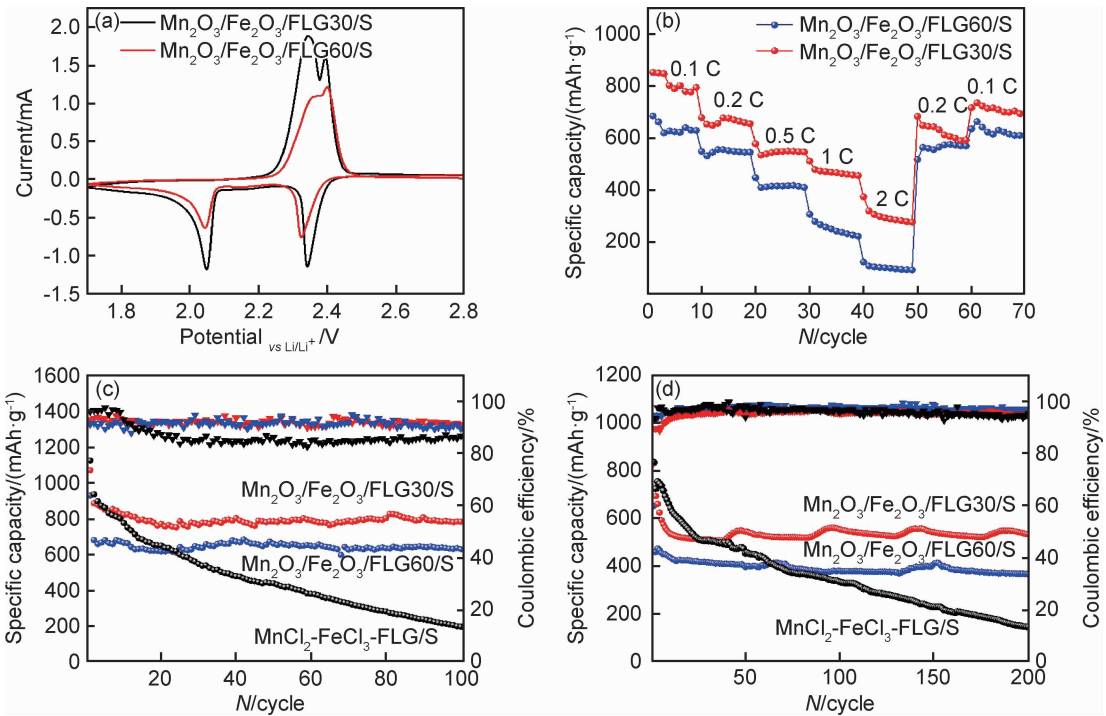


图 9 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极的电化学性能
(a) CV 曲线; (b) 倍率性能; (c) 0.1 C 倍率下的循环性能; (d) 1 C 倍率下的循环性能
Fig. 9 Electrochemical performance of $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ and $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ electrodes
(a) CV curve; (b) C-rate performance; (c) cycling performance at 0.1 C rate; (d) cycling performance at 1 C rate

围 1.7~2.8 V。从 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极的 CV 曲线中可以观察到位于 2.34 V 和 2.05 V 附近两个典型的还原反应峰,以及位于 2.35 V 和 2.4 V 附近两个氧化反应峰。其中,2.34 V 附近的还原反应峰与 S_8 转变为高阶多硫化物 ($\text{Li}_2\text{S}_x, x \geq 4$) 的过程对应,2.05 V 附近的还原峰与高阶多硫化物进一步被还原为低阶多硫化物 ($\text{Li}_2\text{S}_x, x \leq 4$) 或 Li_2S 的过程对应^[27]。2.35 V 附近的氧化峰与多硫化物 ($\text{Li}_2\text{S}_x, x \geq 2$) 的形成有关,2.4 V 附近的氧化峰与 S_8 的形成有关^[28]。与 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极的 CV 曲线相比, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极的 CV 曲线的面积变小,说明其

初始容量减少。另外,还原过程所对应的峰值电压向低电压方向偏移,氧化过程对应的峰值电压向高电压方向偏移,发生电极极化。这些结果均说明, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极内部电阻增大,正极材料的电导率降低。这与氧化物含量增加以及石墨烯片径尺寸变小,未形成有效的三维导电网络,导致电极电导率下降有关。

通过不同倍率下的循环性能评价两个电极的倍率性能。放电倍率从 0.1 C 增加至 2 C,再恢复至 0.2 C 和 0.1 C,每个倍率下循环 10 圈(图 9(b))。对于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极,在 0.1, 0.2, 0.5, 1 C

和 2 C 倍率下的放电比容量分别为 $853.5, 680.1, 579.480 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $375.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而当放电倍率返回至 0.2 C 和 0.1 C 后,其比容量又恢复到 $684 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $717.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,这说明 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极具有高导电和导离子特性,同时也具有高电化学反应速率。 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30}$ 复合材料中,由于金属氧化物均匀分布在碳原子层间或表面,有利于大尺寸石墨烯之间形成高导电性的三维导电网络,从而提高电极材料电导率,获得高倍率性能。相反,对于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极,其不同倍率下的放电比容量远低于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极的放电比容量。这与 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60}$ 中石墨烯片径尺寸过小,表面缺陷增加,金属氧化物颗粒过大,未形成有效三维导电网络,从而导致 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60}$ 复合材料电导率降低有关。

图 9(c), (d) 所示为 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 和 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$ 3 个电极的循环性能曲线。为体现金属氧化物对循环过程中多硫化物迁移效应的抑制作用,以 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$ 复合材料为正极材料,作为对比电极(硫含量约为 75%)。3 个电极在 0.1 C ($1 \text{ C}=1675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 倍率下的循环性能如图 9(c) 所示。对于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极,第 1 圈在 0.05 C 倍率下充放电,放电比容量为 $1071.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,说明活性物质硫的利用率达 64%。0.1 C 倍率下,初始放电比容量为 $886.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,100 圈充放电循环后其比容量仍能达到 $780.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率高达 88.1%,库仑效率约为 90%。对于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极,0.05 C 倍率下放电比容量为 $929.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,活性物质利用率约为 55.5%,其活性物质利用率远低于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极,这一结果与 CV 曲线结果相一致。0.1 C 倍率下,初始放电比容量为 $680.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,100 圈充放电循环后其比容量为 $622.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 91.5%,库仑效率大于 90%。对于 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$ 电极,其在 0.1 C 倍率下的初始放电容量为 $936.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,略高于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极的初始放电容量 $886.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $680.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,这是因为金属氧化物导电性差的缘故。但是, $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$ 电极在后续循环过程中的放电比容量迅速下降,100 圈循环后其容量保持率仅为 20.5%,远低于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极的容量保持率 88.1% 和 91.5%。另外,其库仑效率也迅速降低至约 80%,说明 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$ 电极在循环过程中出现严重的多硫化

物溶解和迁移效应。值得注意的是,与 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$ 电极的容量保持率相比, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极在低倍率 (0.1 C) 下都表现出高容量保持率,这表明双金属氧化物 Mn_2O_3 和 Fe_2O_3 在充放电过程中有效的固定多硫化物,抑制迁移效应的发生。另外, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极的容量保持率相比, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极展现出更高的容量保持率,这说明增加金属氧化物含量可增强其对多硫化物的固定效果。然而,与 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极相比, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极的放电比容量过低,其初始比容量仅约为前者初始比容量的 78.6%,说明金属氧化物含量增加,会降低电极的电导率,从而降低电极的比容量。

三个电极在高倍率下的循环性能如图 9(d) 所示。对于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极,1 C 倍率下,其初始比容量达到 $692.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,200 圈充放电循环后其比容量仍能达到 $532.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率达 76.9%,库仑效率约为 95%。对于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极,其初始比容量 $458.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,200 圈循环后容量为 $365.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 79.8%,库仑效率约 93%。与 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极相比,初始容量仅为前者的 66.2%。对于 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$ 电极,1 C 放电倍率下,该电极的初始放电容量为 $723.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,略高于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极的初始放电容量 $692.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $458.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,该电极在后续的循环过程中也出现严重的容量衰减问题,200 圈循环后其容量保持率仅为 15.9%,远低于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极的容量保持率 76.9% 和 79.8%,其库仑效率也在后续的循环过程中出现下降(图 9(d))。 $\text{MnCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-FLG/S}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极在高倍率 (1 C) 下循环性能呈现的规律与低倍率 (0.1 C) 相一致,再次说明金属氧化物能有效固定多硫化物,抑制迁移效应。但是,过高的金属氧化物含量会降低电极电导率,从而降低电极容量的发挥。

3 结论

(1) $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30}$ 复合材料中高品质石墨烯与金属氧化物颗粒紧密结合并形成有效的三维导电网络,使得电极电导率提高,进而提高锂硫电池的比容量。

(2) 金属氧化物能有效固定多硫化物,抑制迁移效

应,从而提高锂硫电池循环稳定性。 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极的倍率性能及循环性能均优于 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG60/S}$ 电极。0.1 C 倍率下, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FLG30/S}$ 电极初始容量为 $886.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 圈循环后, 容量保持率高达 88.1%; 1 C 倍率下, 初始容量达 $692.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 200 圈长周期循环后, 容量保持率为 76.9%。

参考文献

- [1] FANG X, PENG H. A revolution in electrodes: recent progress in rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Small*, 2015, 11(13): 1488-1511.
- [2] KANG W, DENG N, JU J, et al. A review of recent developments in rechargeable lithium-sulfur batteries [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(37):16541-16588.
- [3] LI C, XI Z, GUO D, et al. Chemical immobilization effect on lithium polysulfides for lithium-sulfur batteries[J]. *Small*, 2018, 14(4):1701986.
- [4] LIU D, ZHANG C, ZHOU G, et al. Catalytic effects in lithium-sulfur batteries: promoted sulfur transformation and reduced shuttle effect[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(1):1700270.
- [5] JI X, 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.
- [6] JAYAPRAKASH N, SHEN J, MOGANTY S S, et al. Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2011, 50(26):5904-5908.
- [7] GUO J, XU Y, WANG C. Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(10):4288-4294.
- [8] WANG H, YANG Y, LIANG Y, et al. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(7):2644-2647.
- [9] WEI S Z, LI W, CHA J J, et al. Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries[J]. *Nat Commun*, 2013, 4:1331.
- [10] PANG Q, KUNDU D, CUISINIER M, et al. Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries[J]. *Nat Commun*, 2014, 5:4759.
- [11] LIANG X, HART C, PANG Q, et al. A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries[J]. *Nat Commun*, 2015, 6:5682.
- [12] YU Q, LUO R, BAI X, et al. Rational design of double-confined $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{S} @ \text{Al}_2\text{O}_3$ nanocube cathodes for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 22(3):849-858.
- [13] HAN X, XU Y, CHEN X, et al. Reactivation of dissolved polysulfides in Li-S batteries based on atomic layer deposition of Al_2O_3 in nanoporous carbon cloth[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(6):1197-1206.
- [14] ZHENG C, NIU S, LV W, et al. Propelling polysulfides transformation for high-rate and long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33:306-312.
- [15] SONG Y, ZHAO W, KONG L, et al. Synchronous immobiliza-

tion and conversion of polysulfides on a $\text{VO}_2\text{-VN}$ binary host targeting high sulfur load Li-S batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(9):2620-2630.

- [16] CARTER R, OAKES L, MURALIDHARAN N, et al. Polysulfide anchoring mechanism revealed by atomic layer deposition of V_2O_5 and sulfur-filled carbon nanotubes for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(8):7185-7192.
- [17] GENG X, GUO Y, LI D, et al. Interlayer catalytic exfoliation realizing scalable production of large-size pristine few-layer graphene[J]. *Sci Rep*, 2013, 3:1134.
- [18] QI X, ZHANG H B, XU J, et al. Highly efficient high-pressure homogenization approach for scalable production of high-quality graphene sheets and sandwich-structured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{graphene}$ hybrids for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(12):11025-11034.
- [19] WANG L, ZHU Y, GUO C, et al. Ferric chloride-graphite intercalation compounds as anode materials for Li-ion batteries[J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7(1):87-91.
- [20] AHMED M M M, IMAE T, HILL J P, et al. Defect-free exfoliation of graphene at ultra-high temperature[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 538:127-132.
- [21] PENG F, MENG F, GUO Y, et al. Intercalating hybrids of sandwich-like $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-graphite}$: synthesis and their synergistic enhancement of microwave absorption [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12):16744-16753.
- [22] SHIN H J, KIM S M, YOON S M, et al. Tailoring electronic structures of carbon nanotubes by solvent with electron-donating and-withdrawing groups[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(6):2062-2066.
- [23] ZHAN D, SUN L, NI Z H, et al. FeCl_3 -based few-layer graphene intercalation compounds: single linear dispersion electronic band structure and strong charge transfer doping[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(20):3504-3509.
- [24] FERRARI A C, MEYER J C, SCARDACI V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(18):187401.
- [25] CAO H, WANG G, ZHANG L, et al. Shape and magnetic properties of single-crystalline hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanocrystals [J]. *Chem Phys Chem*, 2006, 7(9):1897-1901.
- [26] JAVED Q, WANG F P, RAFIQUE M Y, et al. Diameter-controlled synthesis of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ nanorods and nanowires with enhanced surface morphology and optical properties[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(41):415603.
- [27] ZHANG L, HUANG H, YIN H, et al. Sulfur synchronously electrodeposited onto exfoliated graphene sheets as a cathode material for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015(32):16513-16519.
- [28] LI Z, LI C, GE X, et al. Reduced graphene oxide wrapped MOFs-derived cobalt-doped porous carbon polyhedrons as sulfur immobilizers as cathodes for high performance lithium sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 23:15-26.

基金项目:中国航发航材院石墨烯专项基金(GR150308)

收稿日期:2019-03-19;修订日期:2020-05-08

通讯作者:燕绍九(1980—),男,研究员,博士,主要从事磁性材料及石墨烯应用研究工作,联系地址:北京市 81 信箱 72 分箱(100095), E-mail:shaojiuyan@126.com

(本文责编:齐书涵)