生物质基氮掺杂多级次孔碳材料制备及其锂硫电池性能

栗敬敬^{1,2}, 杨照瑾^{1,2}, 赵丽^{2*}, 周航宇^{1,2}, 刘玉文^{1*}, 韩宝航^{2,3*}

1. 燕山大学环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004;

2. 国家纳米科学中心, 中国科学院纳米科学卓越创新中心, 中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室, 北京 100190;

3. 中国科学院大学纳米科学与技术学院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: zhaol@nanoctr.cn; liuyuwen@ysu.edu.cn; hanbh@nanoctr.cn

2018-08-15 收稿, 2018-10-29 修回, 2018-11-16 接受, 2018-11-30 网络版发表

中德合作研究项目(GZ1288)和国家自然科学基金(21574032)资助

摘要 锂硫电池因具有较高的理论比容量和能量密度、价格低廉等优势, 在动力汽车和大规模储能系统中有广阔的应用前景. 发展锂硫电池, 设计制备低成本和高性能的电极材料是关键. 本文利用廉价生物质废弃物(虾壳)作为原料, 通过简单、绿色的水热碳化和二氧化碳碳化/活化过程制备了三维氮掺杂多级次孔碳材料, 并将其作为载体负载硫制备锂硫电池正极材料. 该制备过程避免了传统活化过程中危险化学品的使用及活化后材料清洗的过程. 水热碳化和活化步骤均对材料孔结构的形成具有重要作用. 通过氮气吸附、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、拉曼(Raman)等表征方法对材料形貌、孔结构、功能基团等进行了深入研究. 研究表明, 得到的材料是具有高孔隙率的微孔-介孔-大孔碳材料, 比表面积高达1190 m²/g. 由于材料具有多级次孔结构, 有利于硫的有效负载. 同时, 材料中的石墨氮可以提高材料的导电率, 吡咯氮和吡啶氮在限制多硫化锂(Li₂S_n, 4 ≤ n ≤ 8)中发挥了重要作用, 从而使得材料在锂硫电池中具有较高的倍率性能和循环性能. 另外, 本文为生物质或生物质废弃物转化为功能多孔碳材料提供了一种新的绿色途径.

关键词 生物质, 多孔碳材料, 水热碳化, CO₂ 活化, 锂硫电池

随着动力汽车和大规模储能系统的广泛应用, 对锂离子电池的性能提出了更高的要求, 发展高比容量的储能设备成为发展趋势. 锂硫(Li-S)电池是以硫作为正极活性材料, 金属锂作为负极材料的一种锂电池, 其材料和电池具有较高的理论比容量(材料理论比容量1675 mAh/g, 锂硫电池理论容量2600 Wh/kg), 是一种极具应用前景的二次电池. 锂硫电池正极活性材料硫具有成本低、天然储量丰富和环境友好等优点, 有望大规模应用^[1,2]. 然而, 锂硫电池的一些众所周知的缺点阻碍了其快速发展: (1) 硫是一种低导电性元素, 容易导致电化学接触不良, 影响电池动力学和硫的利用率^[3]; (2) 在循环过程中产生

的多硫化锂(Li₂S_n, 4 ≤ n ≤ 8)在有机液体电解质中的溶解和穿梭效应会带走活性物质, 降低电极的容量和循环稳定性^[4,5], 这些问题限制了锂硫电池商业化应用. 针对这些问题, 科研人员对正极材料改性以提高锂硫电池的性能, 通常用导电材料, 如导电聚合物和碳基材料等, 与单质硫复合以改善正极材料的导电性^[6~9]. 这些材料中应用最广泛的是多孔碳材料. 一方面, 多孔碳具有良好的导电性; 另一方面, 多孔结构不仅为多硫化物的膨胀提供空间, 同时也提高了活性物质的利用率, 从而提高了锂硫电池的稳定性^[10]. 不同类型的碳材料, 如碳纳米管(CNT)^[11,12]、碳纳米纤维(CNF)^[13]、石墨烯^[14]和活性碳^[15]等可以固硫

引用格式: 栗敬敬, 杨照瑾, 赵丽, 等. 生物质基氮掺杂多级次孔碳材料制备及其锂硫电池性能. 科学通报, 2018, 63: 3843–3854

Li J J, Yang Z J, Zhao L, et al. Biowaste-derived three-dimensional nitrogen-doped hierarchically porous carbon materials for lithium-sulfur batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3843–3854, doi: 10.1360/N972018-00843

用于锂硫电池正极材料。然而,很多报道的碳材料制备过程相对复杂,原料也不如生物质廉价、易得,而生物质碳材料制备过程绿色、具有可持续性。所以,生物质碳材料特别是生物废弃物制备的碳材料,在设计低成本锂硫电极材料过程中已经引起了研究者的关注。

水热碳化(hydrothermal carbonization, HTC)是将糖或生物质转化为碳材料的一种可持续方法。如Titirici研究组和Yu研究组^[16~20]通过对单糖、双糖、低聚糖、生物质等进行水热碳化制备了多种碳材料。然而,通过HTC及之后的高温热处理方法得到的碳材料通常具有有限的孔隙率。研究表明,碳基材料的孔隙率是影响电化学性能最重要的因素之一^[21]。为了提高碳材料的孔隙率,通常采用化学活化或者软、硬模板法,例如KOH^[22], ZnCl₂^[23,24], H₃PO₄^[25]作为活化剂或者使用二氧化硅、聚合物等作为模板^[26]进行造孔。然而,模板法或化学活化法通常需要使用危险或腐蚀性化学品(如HF, KOH等),而且化学活化后需要大量的溶剂清洗。为了避免这些步骤,有必要探索一种更绿色的制备多孔碳材料的方法。近几年,CO₂活化受到了碳材料科研人员的关注,CO₂活化过程避免了腐蚀性化学品使用和后续清洗过程,是一种简单和可持续的方法^[27~29]。

除孔隙率外,碳材料的表面官能团和电导率也是影响电极材料性能的重要因素。在碳材料中掺杂杂原子,尤其是氮原子,不仅改变碳材料表面酸碱性质,而且还有利于提高材料的电导率^[30]。此外,在锂硫电池中,含氮官能团还可以限制多硫化物的扩散,进一步阻止锂硫电池中穿梭效应的发生^[31]。氮掺杂碳材料的制备通常采用两种方法:(1)将预制备的碳材料在含氮气体或者液体环境下进行高温处理;(2)高温碳化含氮有机化合物^[32]。近年来,含氮碳水化合物被用于制备含氮碳材料,如Zhao等人^[20]用含氮的生物质衍生物(氨基葡萄糖和壳聚糖)一步HTC法成功制备了含氮碳材料。如果能用含氮生物质,尤其是废弃物作为原料制备氮掺杂碳材料将更加绿色和可持续化。

甲壳生物质是一类含氮的生物质,由含氮多糖和无机组分(通常为CaCO₃)组成^[33],其每年的全球产量超过1000万吨,通常作为废弃物处理。如果能用这种生物废弃物制备有价值的碳材料是具有重要意义的。从合成角度来看,甲壳类中的CaCO₃在碳化过程

中可以作为模板,并且该模板很容易除去。White等人^[33]通过对虾壳水热碳化和高温碳化制备了高含氮的碳材料,其Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积为170~330 m²/g。为了增加甲壳类碳材料的孔隙率,研究人员采用化学活化、硬模板等方法制备了具有较大孔隙率的碳材料。Qu等人^[34]通过对虾壳进行H₃PO₄活化得到氮杂多孔碳材料并应用在超级电容器中。Gao等人^[35]利用虾壳的矿物骨架(CaCO₃)为自模板,通过对虾壳进行KOH活化制备出了氮掺杂的分级多孔碳材料。Liu等人^[36]用虾壳、硬模板SiO₂小球作为原料,通过高温热解得到了三维氮掺杂碳纳米点,将其应用在氧化还原反应(ORR)中表现出良好的电催化性能。Gao等人^[37]通过高温下KOH活化虾壳制备了多孔碳。Yuan等人^[38]通过对几丁质进行水热碳化,之后用ZnCl₂高温活化制备多孔碳。Preuss等人^[39]用虾壳作为前驱体应用于ORR。与上述方法相比,CO₂活化法更绿色,可以避免危险化学品(如KOH, ZnCl₂等)的使用及传统化学活化后清洗的过程,更具可持续性。

本文利用虾壳为原料,通过HTC和CO₂活化过程制备了三维(3D)氮掺杂多级次孔碳材料,并将这种材料负载硫,用于锂硫电池正极材料。详细考察了水热碳化和CO₂活化过程对材料孔结构形成的作用机制;研究了氮元素在材料中的含量、形态及在锂硫电池中的作用。由于多级次孔结构、高比表面积以及含氮官能团协同作用,材料在锂硫电池中表现出良好的电化学性能。

1 材料与方法

(i) 原料与仪器。 虾壳来自于北京海大市场购买的南美白虾;高纯CO₂和N₂购买于北京海科元昌气体有限公司;盐酸和乙醇购于北京化工厂;超纯水来自于Millipore-ELIX纯水系统;单质硫购于北京化学试剂公司。表征仪器有全自动比表面积和孔隙度分析仪(Micromeritics Tristar II 3020和3 Flex),冷场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800),场发射透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 20 S-TWIN),元素分析仪(Flash EA 1112),X射线衍射仪(XRD, Philips X'Pert PRO),拉曼光谱仪(Raman, Renishaw Via)和光电子能谱仪(ESCALab 220i-XL)。

(ii) 三维氮掺杂多级次孔碳材料(NHPC)的制备。 水热碳化虾壳(HTC-SS)的制备:首先将虾壳

(SS)用超纯水和无水乙醇洗涤后煮沸30 min去除残余的虾肉,之后在80℃烘箱中干燥12 h,用粉碎机进行粉碎备用.取1.50 g虾壳粉末并加入18 g超纯水,搅拌10 min,将混合物移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,180℃下保持24 h.冷却至室温后,得到棕黑色沉淀物,将沉淀物浸入1 mol/L HCl中搅拌8 h以除去CaCO₃,随后用超纯水和乙醇进行洗涤抽滤,在80℃真空干燥箱中干燥12 h,得到的水热碳化虾壳样品命名为HTC-SS.

将HTC-SS进行二氧化碳活化制备NHPC,具体过程如下:将HTC放置于管式炉中,在惰气N₂气氛保护下,以10℃/min的速率升温至950℃,然后通入CO₂气体,流速50 mL/min,保持30 min,降温过程换用N₂气氛,待炉子冷却至室温,得到黑色粉末样品NHPC.

对比样品NPC-1的制备:不经过水热碳化过程,直接将SS浸入1 mol/L HCl搅拌8 h除去CaCO₃,然后用超纯水和乙醇进行洗涤、抽滤、干燥,之后在管式炉中重复上述CO₂活化操作,得到的样品为NPC-1.

对比样品NPC-2的制备:类似NHPC制备过程,但不经过CO₂活化过程,将HTC-SS直接在氮气氛围下950℃炭化,得到的样品为NPC-2.

S@NHPC的制备:将NHPC和单质硫以1:1的质量比进行混合研磨后装入封闭的玻璃管,在鼓风干燥箱中155℃保温10 h,得到的材料为S@NHPC.

(iii) 电池的组装. 将80%(质量百分比,下同)S@NHPC复合材料,10%乙炔黑以及10% *N*-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中的聚偏氟乙烯黏合剂充分研磨,获得均一的浆料.将浆料均匀涂在铝箔上,在60℃真空烘箱中干燥24 h,单位面积硫的负载量0.60 mg/cm².以金属锂片为阳极材料,Celgard 2300微孔聚丙烯薄膜为隔膜,含有1% LiNO₃的DME/DOL

(1:1,体积比)的1 mol/L LiTFSI溶液为电解液,手套箱中用LR 2032型纽扣电池进行组装电池.采用Arbin-SCTS测试系统进行样品的恒流充放电倍率和循环性能测试,测试电压范围为1.5~3.0 V.采用型号为VMP3的电化学工作站测试循环伏安(电压窗口为1.5~3.0 V,扫描速率为0.1 mV/s)和电化学交流阻抗性能.

2 结果与讨论

虾壳是一种主要由含氮多糖(几丁质)和无机组分(CaCO₃)组成的生物废弃物,其中含有的多糖可以通过HTC或碳化过程将氮限域在碳结构中形成氮掺杂碳材料.碳结构中氮的引入不仅影响芳香化/石墨化过程,而且对电化学性质起着重要作用^[20];但是,仅通过HTC过程合成的材料具有非常有限的孔隙率.研究人员将HTC与高温碳化、化学活化、模板法结合,以提高材料的孔隙率.White等人^[33]对虾皮进行HTC和进一步碳化处理,材料比表面积有一定提高.如前所述,化学活化或模板法总是需要腐蚀性或危险化学品的使用以及多次清洗过程.在此,本文设计了更加绿色和可持续的方法来增加材料的孔隙率.图1是虾壳制备三维氮掺杂多级次孔碳材料的过程图:(1)对虾壳进行水热碳化处理,该过程不仅可以使壳聚糖转化为氮掺杂碳材料,同时还可以使碳的结构更稳定,避免在进一步活化过程中碳材料结构被破坏.(2)通过稀盐酸处理除去虾壳固有的CaCO₃模板,同时产生大孔和介孔,这些孔为CO₂的进入提供了通道,以提高活化效率.二氧化碳活化过程不仅可以避免腐蚀性介质(如KOH, ZnCl₂等)的使用以及之后的洗涤程序,而且容易产生丰富的微孔和中孔^[40,41].所以,我们将HTC-SS材料分别进行了温度为900~1000℃,时间为20~60 min的CO₂活化过

图1 S@NHPC的合成过程

Figure 1 The synthetic process of S@NHPC

程. CO_2 活化后, 虾壳转变成微孔-介孔-大孔共存的氮掺杂多级次孔碳材料. 研究结果发现, 随着活化温度和时间的增加, 材料的产率会下降(数据未在本文给出). 考虑到材料的产率和BET比表面积, 本文选用 950°C 下活化30 min的NHPC材料进行具体讨论. (3) 通过熔融扩散法制备了 S@NHPC 材料, 硫的含量可以通过加入单质硫的量进行调变, 本文选用的硫和NHPC质量比为1:1. 将 S@NHPC 应用于锂硫电池作为正极材料, NHPC碳结构中的大孔可以提高电解液传输; 微孔和介孔提供大的比表面积和孔体积, 大的比表面积使大量的离子更容易接近碳材料, 大的孔体积不仅能够实现高硫负载, 而且还使电解质能

快速进入和扩散, 进一步增强传输动力学. 此外, 微孔的有限空间有助于硫及其中间体多硫化物的限域固定^[42~44].

采用SEM和TEM观察虾壳衍生碳材料微观形貌, 并进行结构表征. 从图2(a)可以看出, 虾壳表面较光滑, 边缘呈层状结构, 没有明显的孔结构. 经过HTC和去除 CaCO_3 后, 虾壳的形貌发生了变化, 从SEM图(图2(b), (c))可以看出材料表面和侧面存在大孔. 经过 CO_2 活化后, 从低倍率SEM图(图2(d)~(g))可以看到, NHPC为表面粗糙的三维块状结构材料. 从上角度看, 表面仍均匀分布着大量直径约 $0.5\ \mu\text{m}$ 的孔; 从侧面来看, 可以观察到具有大孔的网络结构. 高倍率

图2 虾壳(a)和HTC-SS(b, c)的SEM图; (d)~(i) NHPC的低倍率和高倍率SEM图; (j)~(l) S@NHPC 材料的EDS图

Figure 2 The SEM images of pristine shrimp shell (a) and HTC-SS (b, c); (d)~(i) the SEM images of shrimp shell-derived carbon NHPC at lower and higher magnifications; (j)~(l) the elemental mapping of NHPC material

SEM图(图2(h)~(i))上可以更清楚地观察到不同尺寸孔的三维交叉网状结构. 采用TEM对NHPC的内部孔结构进一步研究, 如图3所示, 可以清楚地观察到蠕虫状的微孔和介孔共存的结构. 在155℃硫熔融过程中, 硫的黏性降低, 利于有效进入NHPC的微孔和介孔中. 用能量色散光谱(EDS)测试研究了S@NHPC中元素的分布, 如图2(j)~(l)所示, 碳、氮和硫在材料中是均匀分布的, 表明单质硫已经进入NHPC孔道结构中, 从而产生了良好的硫和导电氮掺杂碳骨架结构的接触.

通过氮气吸附脱附方法, 对材料的孔结构进行了进一步研究. HTC-SS, NHPC和S@NHPC的氮气吸附等温线如图4(a)所示. 从图中可得, HTC-SS材料具有有限的孔隙率, 材料的BET比表面积为 $7.9 \text{ m}^2/\text{g}$. 碳化/ CO_2 活化之后, NHPC的吸附等温线不同于HTC-SS, NHPC的吸附等温线符合I/IV类型特征, 并具有 H_2 滞后环. 等温线在低压下, 氮气的吸附急剧上升, 说明NHPC中存在大量微孔; 而在中压区(0.4~0.8)有典型的回滞环, 这表明有介孔存在; 在高压下, 曲线的轻微上升是由于NHPC中大孔的存在. 从图4(b)中的孔径分布曲线可以看出, HTC-SS材料中有介孔的存在, 这与碳颗粒的聚集和 CaCO_3 去除后留下的空隙有关. 而NHPC在0.5~0.8, 1~2和2~10 nm处存在3个主要的孔径分布, 证实了 CO_2 活化产生大量的微孔和介孔. 从表1同样可以看到, NHPC的比表面积达到约 $1190 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.72 \text{ cm}^3/\text{g}$, 而HTC-SS的比表面积仅有 $7.9 \text{ m}^2/\text{g}$. 硫熔融入NHPC后, S@NHPC的比表面积减少至 $29 \text{ m}^2/\text{g}$, 同时孔容减小至 $0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$, 进一步证实硫进入了NHPC的孔结构. 值得注意的是, 没有经过水热碳化过程制备的对比材料NPC-1以及未经 CO_2 活化的NPC-2, 与NHPC相比具

有不同的孔隙结构. 如图4(c)所示, NPC符合I型等温线类型, 这是微孔材料的典型曲线, 孔径分布曲线也同样证实了NPC是微孔材料. 该结果说明HTC有利于碳材料结构的稳定, 在后续的活化过程中避免了介孔和大孔的坍塌. 正如文献[20]的报道, HTC过程中糖类会被转化为更稳定的结构. 这些介孔和大孔的存在将增强电解质的扩散, 从而提高复合材料在锂硫电池中的性能. NPC-2和NHPC具有类似的氮气吸脱附等温线类型, 从吸脱附曲线和孔径分布看出(图4(c), (d)), NPC-2也具有微孔、介孔和大孔, 但是其表面积为 $637 \text{ m}^2/\text{g}$, 比NHPC小很多, 说明HTC和 CO_2 活化过程均对NHPC孔结构形成具有重要作用.

材料的表面功能基团对材料的性能也起着关键作用, 我们通过元素分析和XPS对材料元素含量和功能基团进行了表征. 从表1的元素分析结果可以看出, HTC-SS的碳含量为53.61%. 碳化过程中, 氮保留在碳结构中, 含量约5.58%. 经过 CO_2 活化后, 碳含量增加至83.25%, 主要是由于在高温下 CO_2 活化过程中氧的还原和含量降低. 从XPS结果同样可以看出, 碳化活化后碳含量增加, 氧含量降低(从31.46%下降到11.41%). CO_2 活化后, 从元素分析和XPS结果看, 氮含量都有所降低, 与之前文献[45]的报道一致, 氮含量会随着炭化温度的升高而降低. 值得注意的是, XPS(14.28%)测量的硫含量远低于元素分析(46.85%)表征结果, 可能是由于大部分硫分布在材料孔结构中并非材料表面. 该结果进一步证实了大部分硫都进入了NHPC材料的孔结构内.

通过XPS谱图进一步研究了HTC-SS, NHPC和S@NHPC材料中碳、氮和硫的类型. 从图5(a)可以看出, NHPC样品是富含C, O, N元素的材料. 图5(b)和(c)分别为NHPC的C 1s和N 1s分峰图谱. C 1s具有4个不同的峰(284.7, 286.1, 287.6和289.7 eV), 分别对应 $\text{sp}^2 \text{ C-C/C-H/C=C}$, C-O/C-N , C=O/C-O-N 和 O-C=O ; N 1s含有石墨氮、吡啶和吡咯氮三种类型的氮. 而未经过碳化活化的HTC-SS中的氮仅有吡啶和吡咯氮(图5(d)), 初步证实材料的石墨化程度随着 CO_2 活化过程而增加, 该结果将通过XRD和拉曼光谱进一步证明. 文献[46,47]报道, 掺杂在碳材料中的石墨氮可以提高碳材料的导电性, 吡啶氮和吡咯氮有利于防止锂硫电池中多硫化物的穿梭. 硫进入NHPC后, S@NHPC变为富含C, O, N, S的材料(图5(e)). 从S 2p分峰谱图(图5(f))可以看出, 164.1和165.1 eV处的峰

图3 虾壳衍生的NHPC不同倍数下的TEM图片

Figure 3 TEM images of the shrimp shell-derived NHPC material at different magnifications

图 4 HTC-SS, NHPC和S@NHPC的氮气吸脱附曲线(a)和孔径分布图(b), 插图是HTC-SS和S@NHPC孔径分布放大图; 对比材料NPC-1和NPC-2的氮气吸脱附曲线(c)和孔径分布图(d)

Figure 4 The nitrogen sorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of HTC-SS, NHPC and the S@NHPC; the nitrogen adsorption-desorption isotherm (c) and pore size distribution (d) of NPC-1 and NPC-2

表 1 碳材料的比表面积、孔容量和元素分析及XPS数据

Table 1 The BET SSA, pore volume of the carbon materials, elemental analysis, and the XPS results of the carbon materials

样品	比表面积 $S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2/g)	微孔比表面 b^{b} (m^2/g)	孔容 c^{c} (cm^3/g)	微孔孔容 d^{d} (cm^3/g)	元素分析(%)				X射线光电子能谱			
					C	N	H	S	C	O	N	S $^{\text{e}}$
HTC-SS	7.9	—	0.02	—	53.61	5.58	6.34	—	60.50	31.46	8.05	—
NHPC	1190	727	0.72	0.30	83.25	3.61	0.91	—	85.39	11.21	3.40	—
S@NHPC	29	0.8	0.07	0.00	—	—	—	46.85	69.88	12.16	3.68	14.28

a) S_{BET} 在氮气吸附过程中用BET方法计算得出; b) 微孔比表面积用 t -plot方法计算; c) 总空隙体积由NLDFT方法计算; d) 微孔体积是指小于2.0 nm的孔体积; e) 硫含量是由钼盐滴定法计算

归属于S 2p_{3/2}和S 2p_{1/2}, 168.7 eV附近的宽峰可以归属于氧硫官能团^[48].

用XRD和拉曼光谱进一步研究了材料结构. 图6(a)为材料的XRD谱图, 可以观察到HTC-SS在 $2\theta=25^\circ$ 有1个宽峰, 对应于无定形碳的(002)平面, 说明HTC-SS是典型的无定形碳材料. CO₂活化后的样品NHPC在 $2\theta=25^\circ$ 和 45° 附近出现了(002)和(100)晶面的特征峰, 说明NHPC结构有序性得到改善, 得到部分芳香化/石墨化的碳材料. 从拉曼光谱(图6(b))观察到HTC-SS为无序度很高的无定型碳材料, NHPC在

1350和1580 cm^{-1} 可以看到明显的D和G峰, D峰与无定形碳相关, 而G峰对应于石墨碳的面内拉伸振动. NHPC和S@NHPC中G和D峰的存在进一步表明了材料是部分石墨化的碳材料. 石墨化的碳, 甚至部分石墨化的碳具有比无定形碳更高的电导率. 与S@NHPC的硫元素XRD图谱对比, 没有观察到S的特征峰, 表明大多数硫已经熔入到NHPC的微孔和介孔内部, 硫进入材料孔结构中可以提高锂硫电池中硫的利用率.

为了考察S@NHPC作为锂硫电池正极材料的性能, 我们进行了一系列测试. 倍率性能测试如图7(a)

图5 NHPC的光谱图(a), C 1s (b)和N 1s(c)谱图; (d) HTC-SS的N 1s谱图; S@NHPC的光谱图(e)和S 2p谱图(f)

Figure 5 The XPS survey spectrum (a), C 1s (b) and N 1s(c) of NHPC; (d) N 1s spectra of HTC-SS; survey spectra (e) and S 2p (f) of S@NHPC

图6 HTC-SS, NHPC和S@NHPC的(a) XRD和(b)拉曼光谱图

Figure 6 The XRD patterns (a) and the Raman spectra (b) of HTC-SS, NHPC and S@NHPC

图7 锂硫电池中作为阴极的S@NHPC的电化学性能。(a) 倍率性能;(b) 不同周期的循环伏安法曲线;(c) 充电/放电曲线; 电流密度为0.1 C(d) 和1.0 C(e)时的循环性能

Figure 7 Electrochemical performance of S@NHPC as cathode in Li-S batteries. (a) The rate performance; (b) the cyclic voltammetry curves at different cycles; (c) the charge/discharge curves; the cycling performance at a current density of 0.1 C (d) and 1.0 C (e)

所示,随着电流密度从0.1 C变化到1.0 C,材料比容量逐渐减小,这与电极的极化效应有关.在1.0 C的电流密度下放电比容量约580 mAh/g,表明S@NHPC具有良好的倍率性能.当电流密度再次恢复至0.1 C时,可逆比容量达870 mAh/g,得益于三维多级次结构以及含氮官能团的存在,三维网络结构使得电子能够在垂直和水平方向上快速转移,分级多孔结构有助于电解液浸入和扩散;而含氮官能团的存在不仅增加了碳材料的导电性,而且限制了 Li_2S_n 在碳材料中的扩散和溶解.这些原因使得S@NHPC具有良好的倍率性能.

采用循环伏安(CV)进一步研究正极材料S@NHPC的电化学性能.图7(b)为循环伏安曲线,扫描速度为0.1 mV/s,电压范围为1.5~3.0 V.从第1次循环放电曲线可以看出,1.98和2.32 V处存在2个明显的还原峰,1.98 V处的还原峰对应硫转化为可溶性多硫化锂(Li_2S_n , $n=4, 6$ 或8),2.32 V处还原峰对应于可溶性多硫化锂还原为不溶性 Li_2S_2 和 Li_2S .对于充电曲线,在2.40 V附近仅存在1个氧化峰,这是不溶性 Li_2S_2 或 Li_2S 氧化成 Li_2S_8 产生的.在接下来的几次循环中,氧化峰向较低电位偏移,而还原峰向较高电位偏移,表明正极的可逆性随着循环而改善.峰值的微小变化

表明了材料良好的循环稳定性。良好的可逆性和循环稳定性是由于分级多孔结构以及碳基质中的氮官能团的存在, 这些因素可以抑制 Li_2S_n 扩散到电解质, 并减少氧化还原反应中活性硫材料的损失。

图7(c)为 S@NHPC 的循环性能测试, 可以看出首圈放电比容量为1337 mAh/g, 第2圈放电容量有约90 mAh/g的容量损失, 可能与固体电解质界面的形成有关。从前三圈充电/放电循环可以看出, 放电曲线上存在2个电压平台, 平台电位约2.40和2.10 V, 与锂聚硫化物(Li_2S_n , $n=4, 6$ 或8)和不溶性 Li_2S_2 和 Li_2S 的形成相对应。这些结果与CV曲线相对应。

分别在0.1, 1.0 C电流密度下测试了 S@NHPC 的循环稳定性, 如图7(d)和(e)所示。在较低电流密度(0.1 C)首圈循环的放电比容量为1340 mAh/g, S@NHPC 复合材料经过50圈循环后为剩余放电比容量为500 mAh/g。在较高的电流密度(1.0 C)下, S@NHPC 的容量在200圈循环内保持在400~500 mAh/g。虽然 S@NHPC 正极材料的循环稳定性在低电流密度下不太理想, 但高的电流密度下循环性能还比较优异。考虑

到正极材料是用廉价生物质废弃物制备, S@NHPC 作为锂硫电池正极材料仍然具有一定的应用前景。

3 结论

本文利用廉价的生物质废弃物(虾壳)作为原料, 通过简单绿色的水热碳化和 CO_2 活化过程制备了三维氮掺杂多级次孔碳材料。所制备的材料具有较大的比表面积(1190 m^2/g)和孔体积(0.72 cm^3/g)。实验结果表明, 水热碳化和二氧化碳活化过程均对材料微孔-介孔-大孔结构的形成起着重要作用。虾皮中的氮也保留在多级次孔碳材料中, 氮主要以吡啶氮、吡咯氮和石墨氮三种形态存在。这种三维多级次孔结构和含氮官能团的存在, 使得材料能作为硫的优良载体和多硫化物限域物。由于含氮官能团、多级次孔结构和硫的协同作用, S@NHPC 在锂硫电池中表现良好的倍率和循环性能。同时, 材料由廉价生物质通过简单绿色过程制备, 因此具有一定的电化学应用前景。另外, 本工作也为生物质或生物质废弃物转化为功能多孔碳材料提供了一种新的绿色途径。

参考文献

- 1 Yang Y, Zheng G Y, Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 3018–3032
- 2 Ji X L, Lee K T, Nazra L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat Mater*, 2009, 8: 500–506
- 3 Guo J X, Zhang J, Jiang F, et al. Microporous carbon nanosheets derived from corncobs for lithium-sulfur batteries. *Electrochem Acta*, 2015, 176: 853–860
- 4 Song M K, Cairns E J, Zhang Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities. *Nanoscale*, 2013, 5: 2186–2204
- 5 Fang X, Peng H S. A revolution in electrodes: Recent progress in rechargeable lithium-sulfur batteries. *Small*, 2015, 11: 1488–1511
- 6 Manthiram A, Fu Y Z, Chung S H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chem Rev*, 2014, 114: 11751–11787
- 7 Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li- O_2 and Li-S batteries with high energy storage. *Nat Mater*, 2012, 11: 19–29
- 8 Yin Y X, Xin S, Guo Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13186–13200
- 9 Wang L, Han Y Z, Feng X, et al. Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors. *Coord Chem Rev*, 2016, 307: 361–381
- 10 Chang C H, Chung S H, Manthiram A. Effective stabilization of a high-loading sulfur cathode and a lithium-metal anode in Li-S batteries utilizing SWCNT-modulated separators. *Small*, 2016, 12: 174–179
- 11 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. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8901–8906
- 12 Zhang Q, Huang J Q, Qian W Z, et al. The road for nanomaterials industry: A review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage. *Small*, 2013, 9: 1237–1265
- 13 Zheng G Y, Yang Y, Cha J J, et al. Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries. *Nano Lett*, 2011, 11: 4462–4467
- 14 Tang C, Zhang Q, Zhao M Q, et al. Nitrogen-doped aligned carbon nanotube/graphene sandwiches: Facile catalytic growth on bifunctional natural catalysts and their applications as scaffolds for high-rate lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2014, 26: 6100–6105

- 15 Zhang J, Xiang J Y, Dong Z M, et al. Biomass derived activated carbon with 3D connected architecture for rechargeable lithium-sulfur batteries. *Electrochim Acta*, 2014, 116: 146–151
- 16 Hu B, Wang K, Wu L H, et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Adv Mater*, 2010, 22: 813–828
- 17 Titirici M M, Antonietti M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 103–116
- 18 Yu L H, Falco C, Weber J, et al. Carbohydrate-derived hydrothermal carbons: A thorough characterization study. *Langmuir*, 2012, 28: 12373–12383
- 19 Titirici M M, Thomas A, Yu S H, et al. A direct synthesis of mesoporous carbons with discontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chem Mater*, 2007, 19: 4205–4212
- 20 Zhao L, Baccile N, Gross S, et al. Sustainable nitrogen doped carbonaceous materials from biomass derivatives. *Carbon*, 2010, 48: 3778–3787
- 21 Dutta S, Bhaumik A, Wu K C W. Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: Effect of interconnected pores on energy applications. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3574–3592
- 22 Zhao L, Fan L Z, Zhou M Q, et al. Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors. *Adv Mater*, 2010, 22: 5202–5206
- 23 Porada S, Schipper F, Aslan M, et al. Capacitive deionization using biomass-based microporous salt-templated heteroatom-doped carbons. *ChemSusChem*, 2015, 8: 1867–1874
- 24 Jain A, Jayaraman S, Balasubramanian R, et al. Hydrothermal hre-treatment for mesoporous carbon synthesis: Enhancement of chemical activation. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 520–528
- 25 Romero-Anaya A J, Lillo-Rodenas M A, Salinas-Martinez de Lecea C, et al. Hydrothermal and conventional H_3PO_4 activation of two natural bio-fibers. *Carbon*, 2012, 50: 3158–3169
- 26 Kubo S, Demir-Cakan R, Zhao L, et al. Porous carbohydrate-based materials via hard templating. *ChemSusChem*, 2010, 3: 188–194
- 27 Sui Z Y, Li X, Sun Z Y, et al. Nitrogen-doped and nanostructured carbons with high surface area for enhanced oxygen reduction reaction. *Carbon*, 2018, 126: 111–118
- 28 Adam M, Strubel P, Borchardt L, et al. Trimodal hierarchical carbide-derived carbon monoliths from steam- and CO_2 -activated wood templates for high rate lithium sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 24103–24111
- 29 Śliwak A, Díez N, Miniach E, et al. Nitrogen-containing chitosan-based as an electrode material for high-performance supercapacitors. *J Appl Electrochem*, 2016, 46: 667–677
- 30 Xiao P W, Meng Q, Zhao L, et al. Biomass-derived flexible porous carbon materials and their applications in supercapacitor and gas adsorption. *Mater Design*, 2017, 129: 164–172
- 31 Chen P, Xiao T Y, Qian Y H, et al. A nitrogen-doped graphene/carbon nanotube nanocomposite with synergistically enhanced electrochemical activity. *Adv Mater*, 2013, 25: 3192–3196
- 32 Philippe S, Figueiredo J L. *Carbon Materials for Catalysis*. New York: John Wiley & Sons, 2009
- 33 White R J, Antonietti M, Titirici M M. Naturally inspired nitrogen doped porous carbon. *J Mater Chem*, 2009, 19: 8645–8650
- 34 Qu J Y, Geng C, Lv S Y, et al. Nitrogen, oxygen and phosphorus decorated porous carbons derived from shrimp shells for supercapacitors. *Electrochim Acta*, 2015, 176: 982–988
- 35 Gao F, Qu J J, Geng C, et al. Self-templating synthesis of nitrogen-decorated hierarchical porous carbon from shrimp shell for supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 7445–7452
- 36 Liu R R, Zhang H M, Liu S W, et al. Shrimp-shell derived carbon nanodots as carbon and nitrogen sources to fabricate three-dimensional N-doped porous carbon electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 4095–4101
- 37 Gao F, Qu J Y, Zhao Z B, et al. Nitrogen-doped activated carbon derived from prawn shells for high-performance supercapacitors. *Electrochim Acta*, 2016, 190: 1134–1141
- 38 Yuan H R, Deng L F, Cai X X, et al. Nitrogen-doped carbon sheets derived from chitin as non-metal bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution. *RSC Adv*, 2015, 5: 56121–56129
- 39 Preuss K, Kannuchamy V K, Marinovic A, et al. Bio-inspired carbon electro-catalysts for the oxygen reduction reaction. *J Energy Chem*, 2016, 25: 228–235
- 40 Pastor-Villegas J, Duran-Valle C J. Pore structure of activated carbons prepared by carbon dioxide and steam activation at different temperatures from extracted rockrose. *Carbon*, 2002, 40: 397–402
- 41 Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renew Sustain Energy Rev*, 2007, 11: 1966–2005

- 42 Demir-Cakan R, Morcrette M, Nouar F, et al. Cathode composites for Li-S batteries via the use of oxygenated porous architectures. *J Am Chem Soc*, 2014, 133: 16154–16160
- 43 Su Y S, Manthiram A. Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer. *Nat Commun*, 2012, 3: 1166
- 44 Jung D S, Hwang T H, Lee J H, et al. Hierarchical porous carbon by ultrasonic spray pyrolysis yields stable cycling in lithium-sulfur battery. *Nano Lett*, 2014, 14: 4418–4425
- 45 Zhao Z Q, Xiao P W, Zhao L, et al. Human hair-derived nitrogen and sulfur co-doped porous carbon materials for gas desorption. *RSC Adv*, 2015, 5: 73980–73988
- 46 Sun X G, Wang X, Mayes R T, et al. Lithium-sulfur batteries based on nitrogen-doped carbon and an ionic-liquid electrolyte. *ChemSusChem*, 2012, 5: 2079–2085
- 47 Sun F, Wang J T, Chen H C, et al. High efficiency immobilization of sulfur on nitrogen-enriched mesoporous carbons for Li-S batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 5630–5638
- 48 Zhang P Y, Sui Z Y, Wang E J, et al. Preparation of hierarchically porous sulfur- and oxygen-co-doped carbon for gas uptake and lithium-ion battery. *Microp Mesop Mater*, 2018, 264: 118–124

Summary for “生物质基氮掺杂多级次孔碳材料制备及其锂硫电池性能”

Biowaste-derived three-dimensional nitrogen-doped hierarchically porous carbon materials for lithium-sulfur batteries

Jing-Jing Li^{1,2}, Zhao-Jin Yang^{1,2}, Li Zhao^{2*}, Hang-Yu Zhou^{1,2}, Yuwen Liu^{1*} & Bao-Hang Han^{2,3*}

¹ College of Environment and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

² Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, Center for Excellence in Nanoscience of Chinese Academy of Sciences, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China;

³ College of Nanoscience and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding authors, E-mail: zhaol@nanoctr.cn; liuyuwen@ysu.edu.cn; hanbh@nanoctr.cn

Lithium-sulfur (Li-S) batteries have attracted particular interests owing to their high theoretical specific capacity and energy density. However, some key issues hinder the development of Li-S batteries. One is that sulfur is a low conductivity element, which leads to poor electrochemical contact and low utilization in Li-S batteries. Another one is “shuttle effect” brought by the dissolution of the polysulfides. Much effort have been paid to the development of low-cost and conductive material as matrix to disperse active sulfur for Li-S batteries.

Hereby, we present a strategy to synthesize three-dimensional (3D) nitrogen-doped hierarchically porous carbon material (NHPC) from biowaste (e.g., shrimp shell) via sustainable hydrothermal carbonization and CO₂ activation process. The obtained material possesses 3D micro-meso-macroporous structure with relatively large Brunauer-Emmet-Teller specific surface area (up to 1190 m²/g). The properties of the material, such as morphology, porous structure, elemental composition, degree of structural order, and functional group, were investigated. It is found that both the hydrothermal carbonization and CO₂ activation procedures play virtual roles in the formation of hierarchically porous structure. During the HTC procedure, the chitin in shrimp shell was transformed into N-doped carbon. The carbon structure stabilized, which avoids the structure destroying during the acid washing and further activation procedures. The control material synthesized without hydrothermal carbonization is microporous material. The CO₂ activation procedure introduce micro-mesopores into the carbon structure, the control material synthesized without CO₂ activation (only hydrothermal carbonization and thermal treatment) possesses much lower specific surface area compared with NHPC. The obtained N-doped 3D hierarchically porous carbon was used as matrix to load sulfur (S@NHPC). The energy dispersive spectroscopy (EDS) mapping experiment was conducted to investigate the element distribution of the carbon, nitrogen, and sulfur. The results show that the carbon, nitrogen, and sulfur species are uniformly dispersed. This phenomenon indicates that the nitrogen and sulfur are well distributed in the carbon material, which results in good electrical contact of sulfur and the N-doped carbon matrix. The types of the carbon, nitrogen, and sulfur functionalities of the materials were further studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique. After the activation/carbonization process, the quaternary N was detected, which confirms that the structural order increases during the CO₂ activation procedure. This phenomenon was further proven by X-ray diffraction (XRD) and Raman results. It was reported that the nitrogen functionalities not only enhance the electrical conductivity of the carbon materials, but also prevent the polysulfides shuttling in Li-S batteries.

The electrochemical performance of the S@NHPC as cathode in Li-S batteries was studied. The micro-meso-macroporous structure is helpful for electrolyte immersion and diffusion. In addition, the nitrogen functionalities increase the conductivity of the carbon materials and confine the diffusion of the Li₂S_n diffusion. The synergistic effect of the nitrogen, sulfur and 3D hierarchically porous structure makes the material possess good performance as cathode in Li-S batteries. Considering the material is biowaste-based, and the synthesis process is facile and sustainable, the 3D NHPC materials have the potential to be good electrode materials in electrochemistry. Furthermore, it is believed that the method used in this work supplies a sustainable and facile way for transforming polysaccharides and inorganic components containing natural biomass or biowaste into functionalized hierarchically porous carbon materials.

biowaste, hierarchically porous carbon, hydrothermal carbonization, CO₂ activation, Li-S batteries

doi: 10.1360/N972018-00843