



尖晶石型 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ 纳米颗粒在锂硫电池中的双功能应用

钱茂, 唐亚昆*, 高杨, 刘浪*

新疆大学化学学院, 省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 乌鲁木齐 830017

*通讯作者, E-mail: liulang@xju.edu.cn; yktang1990@sina.com

收稿日期: 2023-02-23; 接受日期: 2023-04-04; 网络版发表日期: 2023-07-27

国家自然科学基金(编号: 22278347)、新疆大学省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室博士研究生创新项目和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题(编号: 2021X21)资助项目

摘要 锂硫电池中多硫化锂的“穿梭效应”、单质硫导电性差等问题导致其寿命短、倍率性能差, 严重限制了其实际应用. 基于此, 本文采用溶胶凝胶法合成了尖晶石型 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ (LMTO)纳米颗粒, 将其同时作为硫宿主材料和功能隔膜涂层, 极大地提升了锂硫电池的循环稳定性和 Li^+ 的扩散速率. 均匀分散的LMTO纳米颗粒不仅能提供丰富的电化学活性位点, 同时可减少活性硫的损失. 此外, LMTO功能化隔膜具有吸附多硫化锂的能力, 有效抑制了多硫化锂的穿梭. 实验结果表明, 以LMTO为硫宿主材料和功能隔膜涂层组装的锂硫电池在充放电过程中展现了较快的锂离子扩散速率(D_{Li^+} 分别为 2.25×10^{-5} , 1.31×10^{-5} 和 $1.61 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), 表明其快速的反应动力学. 在0.5 C的电流密度下, 电池首次放电比容量可达到1059 mAh g^{-1} , 经过300次循环, 容量稳定在797 mAh g^{-1} . 双功能改性后的电池性能均优于单功能改性的电池. 该材料的双功能应用策略为开发高容量、长寿命的锂硫电池提供了理论支持.

关键词 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$, 硫宿主, 功能隔膜涂层, 双功能材料, 锂硫电池

1 引言

日益增长的社会需求推动了电子行业的不断升级, 建立高能量密度储能系统迫在眉睫^[1]. 在众多电池体系中, 锂硫电池具有高的理论比容量(1675 mAh g^{-1})和理论能量密度(2600 Wh kg^{-1}). 此外, 其活性物质单质硫成本低、储量丰富且对环境友好. 因此, 锂硫电池被认为是最有前途的二次电池之一^[2]. 然而, 在电化学反应过程中硫及其放电产物固有的绝缘性、硫的体积

膨胀、多硫化锂氧化还原转化动力学反应缓慢及多硫化锂严重的穿梭效应, 导致锂硫电池输出容量下降、库仑效率低, 是目前亟待解决的关键科学问题^[3].

硫正极改性和隔膜功能化一直是备受关注的改性策略. 硫宿主材料可以提高硫的导电性, 并缓解硫在电化学反应过程中产生的体积膨胀. 功能隔膜通过将碳材料、金属氧化物和金属硫化物等功能性材料涂覆在商业隔膜上, 能有效抑制多硫化锂的“穿梭效应”, 且能加快锂离子的传输速率, 确保对正极一侧多硫化锂的

引用格式: Qian M, Tang YK, Gao Y, Liu L. Dual-function application of spinel $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ nanoparticles in lithium-sulfur batteries. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1550–1558, doi: 10.1360/SSC-2023-0040

有效利用^[4,5]. 在诸多材料中, 钛基材料如 TiO_2 、 Ti_4O_7 、 TiO 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等具有明显的优势^[6-9]: 一、具有良好的化学稳定性和结构多样性; 二、对多硫化锂具有优异的吸附能力和催化转化活性; 三、与锂硫电池系统中电解液的化学兼容性好; 四、安全性高和热稳定好^[10]. 这些既符合作为硫正极改性材料的特点又满足作为隔膜功能化改性材料的条件, 很大程度上弥补了锂硫电池的缺陷. 例如, Wang等^[11]通过水热反应和氢气还原法, 成功制备了富含氧缺陷的碳纳米管/二氧化钛超薄纳米片复合材料($\text{CNT}@\text{TiO}_{2-x}$). 氧缺陷提高了 TiO_{2-x} 对多硫化锂的吸附能力和表面锂离子迁移率. 同时, $\text{CNT}@\text{TiO}_{2-x}$ 异质结构为重新分配电子和快速交换电子提供了界面. 得益于上述优异特性, 在1 C电流密度下, 经过300次循环, $\text{CNT}@\text{TiO}_{2-x}$ 组装的锂硫电池表现出长的循环稳定性和高的面积比容量(5.4 mAh cm^{-2}). Huang等^[12]通过真空抽滤法将含钠的 TiO_2 纳米线/纳米片杂化材料(STO-W/S)组装在聚丙烯(PP)隔膜上, 形成了独特的类“三明治”涂层. 极性 STO-W/S 涂层改善了材料对电解液的润湿性和离子运输速率, 增强了材料对多硫化锂的化学吸附力, 有效抑制了多硫化锂的“穿梭效应”, 与PP隔膜相比, STO-W/S 改性后组装的电池在1 C电流密度下, 首圈放电比容量达 813 mAh g^{-1} , 经过500次循环, 容量维持在 541 mAh g^{-1} . Li等^[13]采用细菌纤维素为仿生矿化模板制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 结合有机分子蒽醌(AQ), 协同AQ中的 $\text{C}=\text{O}$ 形成强的路易斯酸化学键和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 三维网络结构, 显著抑制了多硫化锂的溶解和扩散, 并通过包覆聚多巴胺, 提高电极材料的导电性, 同时增加电解液的浸润性, 使锂硫电池具有较长的循环稳定性. Zhao等^[14]通过涂覆单分散的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米球/石墨烯(G-LTO)复合材料对PP隔膜进行改性, 致密且薄的G-LTO涂层促进离子快速传输和抑制多硫化锂扩散, G-LTO@PP隔膜组装的电池表现出较高的倍率性能(0.1 C : 1408 mAh g^{-1} ; 2 C : 709 mAh g^{-1})和优异的循环性能(1 C 经过500次循环, 比容量为 697 mAh g^{-1}).

上述钛基材料通过物理限域、化学吸附和催化作用显著抑制了多硫化锂的穿梭, 加快了电子传输速率, 改善了多硫化锂的氧化还原反应动力学, 提升了锂硫电池的电化学性能. 然而, 制造缺陷、构建异质结和三维网络结构等方式繁琐, 结构设计复杂且不易调控, 不利于锂硫电池电极材料的产业化生产^[15]. 此外, 电

极材料单一的用于硫正极载体或隔膜改性时, 其在循环后期吸附能力有限, 吸附位点易饱和, 锂离子扩散速率变缓慢, 不可避免地会出现多硫化锂穿梭的问题^[9].

三元钛基氧化物—— $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ 具有立方尖晶石结构, 其中锂原子与钛原子按照1:3的比例位于八面体中, 剩余的锂原子则位于四面体中, 该结构有利于 Li^+ 在三维通道中进行脱嵌^[16], 其具有类似 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ “零应变”的结构稳定性和离子导体特性. 另外, 引入金属Mn可提高材料对多硫化锂的化学吸附力^[17], 所以无需对其进行复杂的结构设计. 本文采用改性溶胶凝胶法, 选择合适的反应原料, 通过控制混合溶液的滴加速度和后续的煅烧条件, 制备了尺寸均匀、分散性好的LMTO纳米颗粒. 将其作为硫宿主材料, 提供了丰富的化学吸附位点, 减少了活性硫的损失, 缓解了部分硫的体积膨胀; 同时, 将LMTO纳米颗粒涂抹在Celgard 2325(CL)隔膜上, 制备了薄的涂层用作功能隔膜, 很大程度上抑制了多硫化锂的穿梭, 实现了 Li^+ 的快速运输.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

钛酸丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{TiO}_4$, 分析纯, 无锡市晶科化工有限公司, 中国), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯, 天津市科盟化工工贸有限公司, 中国), 四水乙酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市北联精细化学品开发有限公司, 中国), 硫(S, 分析纯, 天津市科盟化工工贸有限公司, 中国), 硫化锂(Li_2S , 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 中国), 二硫化碳(CS_2 , 分析纯, 天津市鑫铂特化工有限公司, 中国), 乙炔黑(工业级, 河南焦作, 中国), 聚偏二氟乙烯(PVDF, 分析纯, 上海试剂三厂, 中国), *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂, 中国), 锂硫电解液(含 1 mol L^{-1} 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI), 2.0%硝酸锂(LiNO_3))的1,3-二氧戊环(DME)和1,2-乙二醇二甲醚(DOL)溶液, 苏州多多化学科技有限公司, 中国).

Smart Lab SE X-射线衍射仪(理学Rigaku公司, 日本), Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜(日立公司, 日本), FEI Tecnai F20透射电子显微镜(FEI公司, 美国), Hitachi STA7300热重-差热分析热分析仪(日立公司, 日本),

Brucker Equinox 55傅里叶红外光谱分析仪(布鲁克公司, 德国).

2.2 实验方法

2.2.1 LMTO和LMTO/S复合材料的制备

称取0.5000 g钛酸丁酯分散于5 mL无水乙醇中, 搅拌6 h, 记为溶液A; 称取0.1201 g四水乙酸锰溶于3 mL水中, 记为溶液B. 在搅拌的状态下, 将溶液B缓慢滴加至溶液A中. 滴加完毕后, 将混合溶液在60℃下搅拌3 h获得凝胶. 将此凝胶在空气中80℃干燥2 h后研磨, 将上述前驱体在氮气下以5℃ min⁻¹的升温速率升至800℃煅烧6 h, 获得产物 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ 纳米颗粒(LMTO).

称取0.0500 g硫粉分散于5 mL二硫化碳中, 搅拌15 min后, 称取0.0500 g LMTO加入上述溶液, 室温下持续搅拌2 h, 待二硫化碳完全蒸发, 用玛瑙研钵将粉末磨细并密封于玻璃管中. 最后, 将含有样品的玻璃管放入管式炉中, 在氮气下以5℃ min⁻¹的升温速率升至155℃加热12 h, 再升温至300℃保温0.5 h, 获得LMTO/S复合材料.

2.2.2 锂硫电池电极的制备

将活性物质(LMTO/S)、导电剂(乙炔黑)和黏结剂(PVDF)按照质量比为8:1:1进行研磨, 待均匀混合至无明显颗粒感时, 滴加NMP溶剂调至浆状, 用刮刀将其均匀涂抹在涂碳铝箔上, 室温放置12 h, 然后在60℃真空干燥12 h后获得电极片.

2.2.3 LMTO/CL薄膜的制备

将改性材料(LMTO)、导电剂(乙炔黑)和黏结剂(PVDF)按照质量比为7:2:1进行研磨, 待均匀混合至无明显颗粒感时, 滴加NMP溶剂调至浆状, 用涂布器将其均匀涂至CL隔膜上, 室温放置12 h, 然后在110℃的真空环境中干燥12 h后, 获得改性的隔膜, 记为LMTO/CL.

2.2.4 Li_2S_6 溶液的配制

称取0.008 g硫粉和0.023 g硫化锂溶解在锂硫电解液中, 室温下磁力搅拌, 待固体全部溶解, 配制5 mmol L⁻¹ Li_2S_6 溶液, 以上全过程均在充满氩气的手套箱中进行操作^[18].

2.2.5 电池的装配及测试

按照正极壳、电极片、锂硫电解液、CL隔膜或LMTO/CL隔膜、金属锂片、垫片、弹片、负极壳的顺序在充满Ar的手套箱内组装2032纽扣电池. 用蓝电电池测试系统(CT2001A)对组装的2032纽扣电池进行恒流充放电测试, 电流密度设置为0.5 C, 电压范围设置为1.7~2.8 V. 在韩国Zive电化学工作站上进行循环伏安测试, 扫描速率为0.1 mV s⁻¹. 活性物质的质量按照电极片中硫含量进行计算, 均在1 mg cm⁻²左右.

3 结果与讨论

图1a是LMTO和LMTO/S复合材料的X射线衍射(XRD)图谱. LMTO的特征衍射峰出现在14.9°、18.3°、23.7°、26.0°、30.2°、35.0°、43.3°、53.7°、57.2°和62.5°, 与已报道文献的尖晶石型 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ 一致, 表明成功制备了 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ ^[16], 其特征衍射峰强, 说明样品的结晶性好. 通过熔融扩散法复合单质硫后, LMTO/S复合材料在15.4°、23.1°、25.8°、26.7°、27.7°、28.6°、28.9°、31.4°、34.1°、37.0°、42.7°和51.2°处显示出单质硫特征衍射峰(PDF#83-2283), 同时

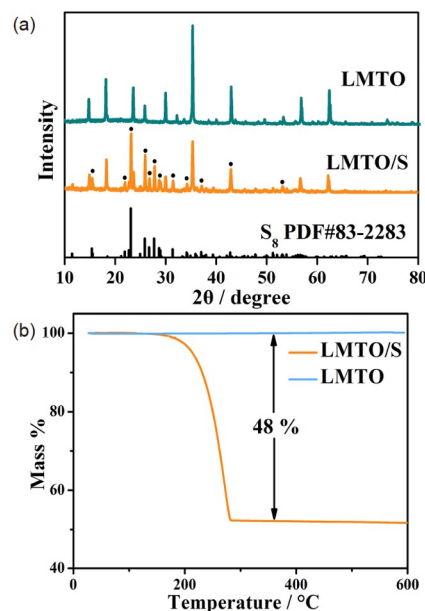


图1 LMTO和LMTO/S的XRD (a)、LMTO和LMTO/S的TGA曲线(b) (网络版彩图)

Figure 1 XRD patterns of LMTO and LMTO/S (a), TGA curves of LMTO and LMTO/S (b) (color online).

仍然可以观察到LMTO的特征衍射峰. 为进一步确定LMTO/S复合材料中硫的存在及其含量, 在氮气气氛下对LMTO和LMTO/S进行了热重测试, 如图1b所示. LMTO/S的热重分析(TGA)曲线在180~290℃之间呈明显失重状态, 对应于硫的升华, 而LMTO没有变化, 通过对比和计算可知, 其硫含量为48%.

通过扫描电子显微镜(SEM)图像(图2a)可观察到, LMTO呈多边形颗粒状, 颗粒分布较均匀. 从透射电子显微镜(TEM)图像(图2c)进一步可知, LMTO颗粒大小为50~200 nm. 此外, 从高分辨TEM (HRTEM)图像(图2e)可以看到晶粒上清晰的晶格条纹, 条纹间距为0.294 nm, 与 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ 的(220)晶面间距相吻合. LMTO/S复合材料的形貌如图2b所示, LMTO基底材料仍分布均匀. 通过TEM图像(图2d)进一步观察到, LMTO颗粒表面光滑, S像一层“薄纱”均匀覆盖在LMTO纳米颗粒表面. 对样品进行了高倍透射表征, 从HRTEM图像(图2f)中观察到, LMTO/S复合材料中所有晶格条纹都比较模糊, 充分说明硫均匀包裹在LMTO纳米颗粒的表面.

采用涂布器将LMTO、乙炔黑和PVDF混合浆料涂抹在CL隔膜上, 如图3a所示, LMTO涂层的厚度为5 μm , 其堆积结构中存在部分空隙, 有利于电解液的浸润与透过. 通过接触角测试, 进一步研究了CL隔膜和LMTO/CL隔膜与电解液之间的浸润性. 如图3b所示, 滴入相同体积的电解液, 对于LMTO/CL隔膜, 其被电解液迅速润湿, 接触角为8°, 而CL隔膜上的接触角高达35°, 表明LMTO/CL隔膜具有超快的电解液浸润能力, 有利于提高离子导电性, 从而促进 Li^+ 的快速扩散.

以LMTO/S或S为正极, 对不同隔膜组装的电池进行电化学测试. 如图4a所示, S作正极, 在0.5 C的电流密度下, 采用CL隔膜组装电池的首圈放电比容量为355 mAh g^{-1} , 经过100次循环, 容量为277 mAh g^{-1} ; 而采用LMTO/CL隔膜组装电池的首圈放电比容量为658 mAh g^{-1} , 经过100次循环, 容量为338 mAh g^{-1} . LMTO/S作正极, CL隔膜组装电池的初始放电比容量为700 mAh g^{-1} , 经过100次循环, 容量为363 mAh g^{-1} ; 添加LMTO/CL隔膜后, 电池的初始放电比容量高达1059 mAh g^{-1} , 经过300次循环, 容量稳定在797 mAh g^{-1} , 这归因于LMTO双功能材料具有吸附和转化多硫化锂的能力, 有效抑制了多硫化锂的穿梭,

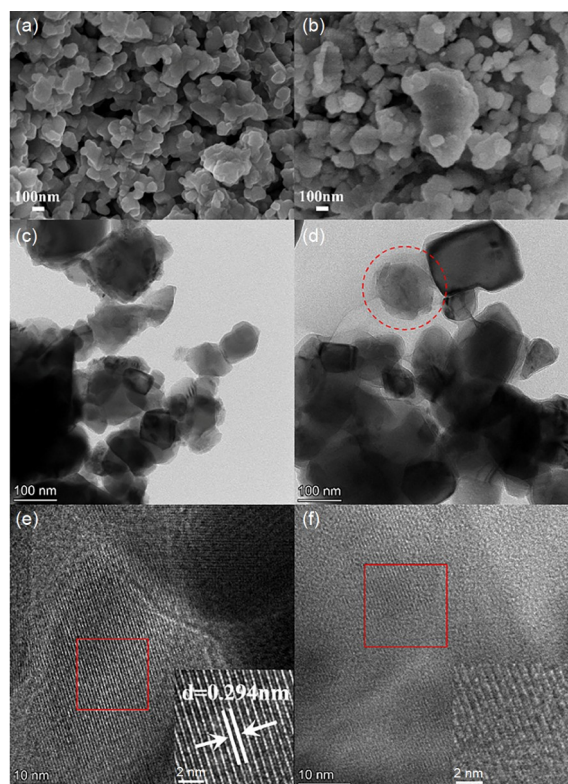


图2 LMTO和LMTO/S的SEM (a, b)、TEM (c, d)和HRTEM (e, f) (网络版彩图)

Figure 2 SEM (a, b), TEM (c, d), and HRTEM (e, f) images of LMTO and LMTO/S (color online).

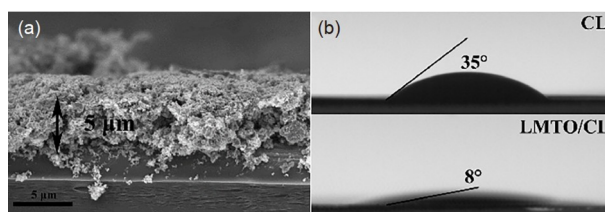


图3 LMTO/CL隔膜的截面SEM (a)和不同隔膜与电解液之间的接触角测试(b)

Figure 3 Cross section of LMTO/CL separator (a) and contact angel test between different separators and electrolyte (b).

同时确保了 Li^+ 快速穿过隔膜, 显著提高了锂硫电池的容量和长循环稳定性. 通过图4b的充放电曲线可进一步看出, CL隔膜组装电池的放电平台低且短, 充放电差值大(LMTO/S-CL, 0.32 V), 而LMTO/CL隔膜组装电池的放电平台明显且平缓, 实现了较低的电压滞后(LMTO/S-LMTO/CL, 0.28 V), 表明LMTO功能隔膜改性促进了多硫化锂在反应过程中的转化, 削弱了电池的极化现象. 另外, 不同倍率下的充放电曲线如图4c

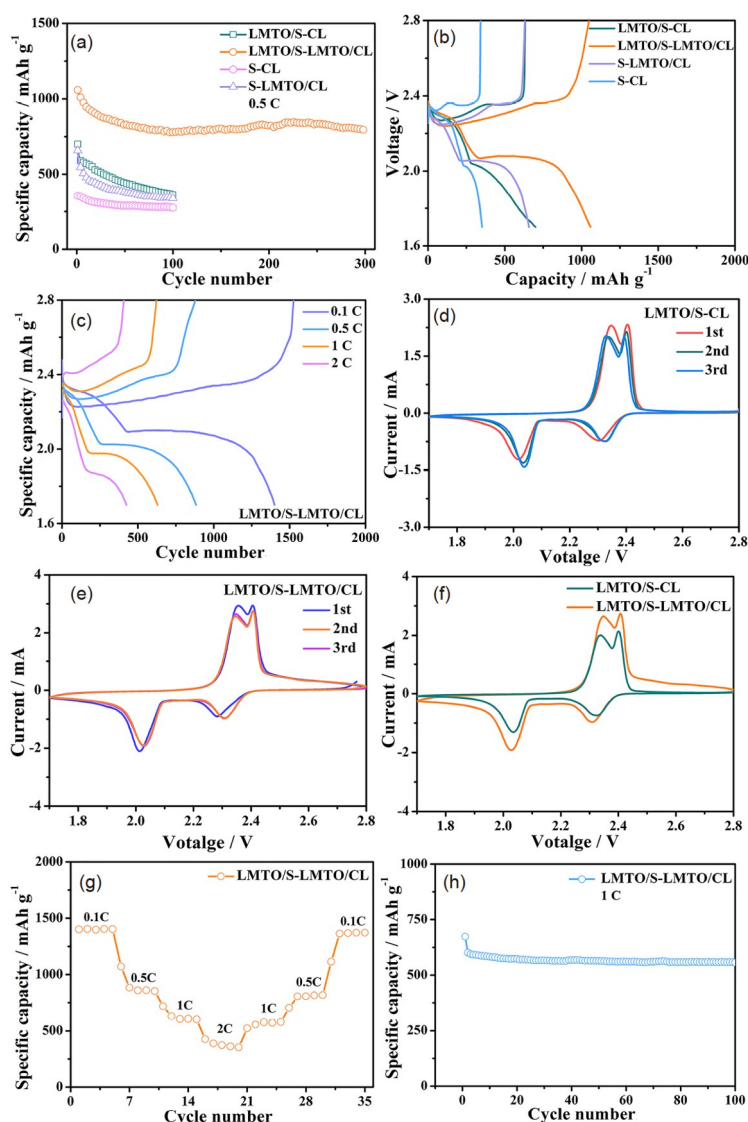


图4 不同电极/隔膜组装电池的循环性能(a)及首圈充放电曲线(b)、LMTO/S-LMTO/CL电极在不同电流密度下的充放电曲线(c)、不同隔膜组装电池的循环伏安曲线(d~f)、LMTO/CL隔膜组装电池的倍率性能(g)和在1 C电流密度下的循环性能(h) (网络版彩图)

Figure 4 Cycling performances (a) and charge-discharge profiles for the first cycle (b) of different electrodes/separators, charge-discharge curves of the LMTO/S-LMTO/CL electrode at 0.1 to 2 C (c), CV curves (d~f) of batteries assembled with different separators, rate performance (g), and cycling performance at 1 C (h) of batteries assembled with LMTO/CL separator (color online).

所示, 在0.1、0.5、1和2 C的电流密度下, LMTO/S-LMTO/CL电极的放电比容量分别为1401、883、630和425 mAh g^{-1} , 在每个电流密度下都有两个相对平坦的放电平台及一个长的充电平台, 特别是在0.1和0.5 C的低电流密度下, 电池的充放电平台的极化电压很小, 表现出了对硫的高利用率。

以LMTO/S为正极, 不同隔膜组装的电池在电压范围为1.7~2.8 V, 扫速为0.1 mV s^{-1} 的条件下的循环

伏安曲线如图4d, e所示。从图中可以发现, 在2.33和2.04 V处的两个还原峰, 分别归因于单质硫转化为长链多硫化锂和短链多硫化锂, 在2.33和2.39 V处的一个双肩氧化峰, 对应短链硫化锂先转化为长链多硫化锂再氧化为硫单质的过程^[2]。值得注意的是, 当LMTO作为硫正极单功能改性材料时, 用CL隔膜组装电池的后两圈CV曲线的重现性好, 表明电极的可逆性较好; 使用LMTO双功能改性后, 发现前三圈CV曲线的峰面

积变化较小, 表明双功能改性组装电池的可逆性和电化学稳定性更加优异. 除此之外, 隔膜功能化前后组装电池的第二圈CV曲线如图4f所示. 与CL隔膜相比, LMTO/CL隔膜组装电池的CV曲线的峰值更高且峰面积更大, 表明其提供的容量更多.

LMTO/CL隔膜组装的电池在不同电流密度下的倍率性能如图4g所示. 初始电流密度为0.1 C时, 电池的放电比容量高达1403 mAh g⁻¹, 展现出较高的硫利用率. 随着电流密度增加, 达1 C的电流密度时, 电池的容量为600 mAh g⁻¹, 表明在较大的电流密度下电池的性能仍优异, 增加至2 C时, 容量下降至353 mAh g⁻¹, 这是在此电流密度下多硫化锂的转化不充分所致. 当电流密度再回到0.1 C时, 容量可恢复到1372 mAh g⁻¹, 表明电池的倍率性能优异. 另外, 考察了其在1 C的大电流密度下的循环性能(图4h), 电池的首圈放电比容量为673 mAh g⁻¹, 经过100次循环, 容量稳定在557 mAh g⁻¹, 容量衰减率仅为0.17%, 循环稳定性较优异. 最后, 将本工作与最近公布的锂硫电池性能进行比较, 如表1所示.

表 1 本工作与最近公布的锂硫电池性能比较

Table 1 Comparison of electrochemical performance of this work with recently published LSBs

Material	Current desity (C)	Cycle number	Initial capacity (mAh g ⁻¹)	Finally capacity (mAh g ⁻¹)	Sulfur loading (mg cm ⁻²)	Ref.
OD-LTO@NC	0.5	200	1176	863	1.44	[19]
MoS ₂ @CNTs	0.5	500	1291	718	1.50	[20]
Ni@C(Zn)	0.5	500	749	461	3.00	[21]
CoP@C	0.5	100	1238	1142	—	[22]
MnO ₂	0.5	200	1164	893	2.50	[23]
FeCoNGr	0.5	500	856	408	1–1.5	[24]
CoO-CNTs	0.5	450	1000	750	1.00	[25]
LMTO	0.5	300	1059	797	1.00	本文
LMTO	1	100	673	557	1.00	本文

表 2 Li₂MnTi₃O₈与已报道文献中Li₄Ti₅O₁₂的锂离子扩散系数对比

Table 2 Comparison of lithium-ion diffusion coefficient of Li₂MnTi₃O₈ and Li₄Ti₅O₁₂ reported in the open literatures

Material	Peak I (cm ² s ⁻¹)	Peak II (cm ² s ⁻¹)	Peak III (cm ² s ⁻¹)	Ref.
LTO-CNF	—	—	1.78×10 ⁻⁸	[9]
LTO-AQ@PDA	5.14×10 ⁻⁶	1.76×10 ⁻⁵	9.27×10 ⁻⁶	[13]
M-LTO	4.04×10 ⁻⁸	7.75×10 ⁻⁸	1.05×10 ⁻⁷	[31]
LTO	1.06×10 ⁻¹¹	—	—	[32]
G-LTO	—	—	1.15×10 ⁻⁷	[33]
LMTO	2.25×10 ⁻⁵	1.31×10 ⁻⁵	1.61×10 ⁻⁴	本文

为了研究LMTO同时作为硫宿主材料和隔膜改性材料的离子传输动力学, 将其组装的电池在0.1~0.7 mV s⁻¹的不同扫速下进行循环伏安测试, 结果如图5a所示. 每种扫速下的曲线轮廓相似, 可以看出其组装电池的循环稳定性优异. 结合经典的Randles-Sevick公式^[26,27], 计算了材料中锂离子的扩散系数.

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A n^{\frac{3}{2}} C_0 D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中, I_p 是峰值电流, A 是电极面积(1.13 cm²), n 是反应中的电子数($n=2$), C_0 是锂离子浓度(由于电解液中LITFSI的浓度为1 mol L⁻¹, C_0 为1 mol L⁻¹), D 是锂离子扩散系数, v 是扫描速率. 图5b是2个还原峰值电流与1个氧化峰值电流分别和扫速的平方根构建起来的一种直线关系图. 由上述公式计算得, LMTO双功能改性组装电池的氧化还原峰(peak I、peak II和peak III)处锂离子扩散系数分别为2.25×10⁻⁵、1.31×10⁻⁵和1.61×10⁻⁴ cm² s⁻¹, 大于已报道文献中Li₄Ti₅O₁₂的锂离子扩散系数(表2), 表明LMTO的引入可以加速电池内部的电化学反应. 图5c是2个还原峰值电流和1个氧化

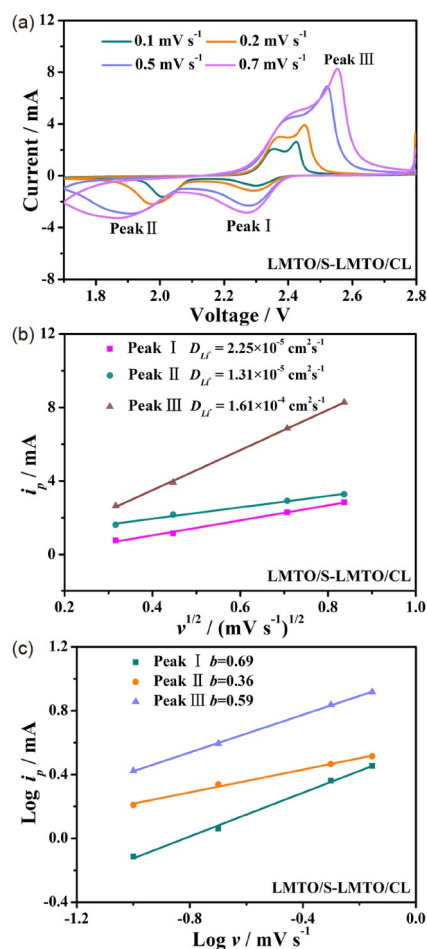


图5 LMTO/CL双功能材料组装的电池在不同扫速下的循环伏安曲线(a)、峰值电流与扫速平方根的关系图(b)和峰值电流与扫速对数的关系图(c) (网络版彩图)

Figure 5 CV curves of at various sweep rates (a), the relationship between the peak current (i_p), and the square root of the scan rate ($v^{1/2}$) (b) and the relationship between the logarithm peak current (i_p) and the logarithm scan rate (v) (c) of batteries assembled with LMTO functional material (color online).

峰值电流分别与扫速的对数构建起来的一种直线关系图, 根据公式:

$$i = av^b \quad (2)$$

式中, a 和 b 是常数, $b=0.5$ 时, 锂离子的运动以扩散为主, $b=1$ 时, 电荷存储来源于电容贡献^[28-30], 通过计算可得, LMTO/CL隔膜组装电池的氧化还原峰(peak I、peak II和peak III)处 b 值分别为0.69、0.36和0.59, 皆接近0.5, 表明反应过程中锂离子的运输以扩散为主。

为了探究LMTO对多硫化锂的吸附特性, 进行了 Li_2S_6 吸附实验, 如图6a所示。将30 mg LMTO作为吸附

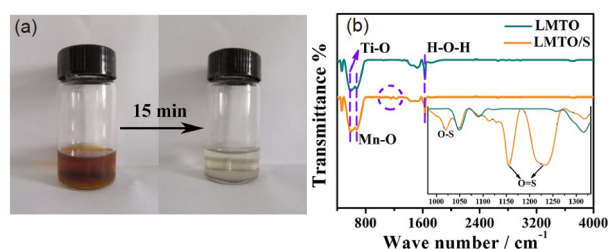


图6 LMTO吸附 Li_2S_6 前后的照片(a)和LMTO与LMTO/S的红外谱图(b) (网络版彩图)

Figure 6 Digital photos of the Li_2S_6 solution before and after contacting with LMTO (a) and IR spectra of LMTO and LMTO/S (b) (color online).

剂, 放入 5 mmol L^{-1} 、5 mL的 Li_2S_6 溶液中, 轻微搅拌15 min后, 溶液的颜色从棕黄色变为无色, 表明LMTO对多硫化锂有着较强的化学吸附能力。此外, 通过红外光谱测试进一步阐明了LMTO与S的结合能力(图6b)。两个样品在590、670和 1630 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应Mn-O键^[34]、Ti-O键^[35]和结合水中的H-O-H伸缩振动^[36]。与LMTO相比, LMTO/S在 1020 cm^{-1} 处出现的新峰对应Ti-O-S中的O-S键, 在1155和 1231 cm^{-1} 处出现的新峰对应O=S键^[37], 充分表明了LMTO与S之间存在紧密的化学结合力, LMTO将多硫化锂牢牢锚定在正极一侧, 显著抑制了锂硫电池的“穿梭效应”。

4 结论

为解决锂硫电池中硫正极导电性低, 活性材料体积变化大和多硫化锂严重的穿梭效应等问题, 本文从硫正极改性和隔膜改性两方面同时入手, 将尖晶石型 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ 纳米颗粒既作为硫宿主材料又作为隔膜改性材料, 致力于提高锂硫电池的性能。在0.5 C的电流密度下, 以LMTO为硫宿主材料和隔膜改性材料组装电池的首圈放电比容量达到了 1059 mAh g^{-1} , 经过300次循环, 可逆比容量稳定在 797 mAh g^{-1} 。另外, LMTO的引入加速了电池内部电化学反应过程和加快了锂离子扩散速率, 锂离子扩散系数高达 2.25×10^{-5} 、 1.31×10^{-5} 和 $1.61 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。通过表征与测试, 其性能优异的原因如下: 一是尖晶石型 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ 本身结构稳定, 可以容纳硫在充放电过程中的体积变化; 二是均匀分散的 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ 纳米颗粒不仅能提供丰富的电化学活性位点, 同时与S具有很强的键合作用, 可减少活性硫的损失; 三是用 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ 作为隔膜涂层制备的

LMTO/CL隔膜具有吸附多硫化锂的功能, 有效抑制了多硫化锂的穿梭, 确保了 Li^+ 快速穿过隔膜. 基于此, 该双功能应用策略对提高电池的容量和循环稳定性是一种行之有效的办法.

参考文献

- Goodenough JB, Park KS. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1167–1176
- Manthiram A, Fu Y, Su YS. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1125–1134
- Ogoke O, Wu G, Wang X, Casimir A, Ma L, Wu T, Lu J. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 448–469
- Huang JQ, Sun YZ, Wang YF, Zhang Q. *Acta Chim Sin*, 2017, 75: 173–188 (in Chinese) [黄佳琦, 孙莹智, 王云飞, 张强. 化学学报, 2017, 75: 173–188]
- Hu K, Guo J, Zhang MG, Lian JY, Zhang YX, Li ZL. *Mater Report*, 2022, 36: 1–11 (in Chinese) [胡坤, 郭瑾, 张敏刚, 连晋毅, 张怡轩, 李占龙. 材料导报, 2022, 36: 1–11]
- Ma XZ, Jin B, Wang HY, Hou JZ, Zhong XB, Wang HH, Xin PM. *J Electroanal Chem*, 2015, 736: 127–131
- Chen A, Liu WF, Hu H, Chen T, Ling BL, Liu KY. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 20083–20092
- Ding PP, Yan TB, Li KM, Wu QQ, Zhu XH, Chen HF, Ju AQ. *J Alloys Compd*, 2022, 928: 167056
- An DC, Shen L, Lei DN, Wang LH, Ye H, Li BH, Kang FY, He YB. *J Energy Chem*, 2019, 31: 19–26
- Liu ZC, Zhang F, Gu SC, Lv W. *Inorg Chem Ind*, 2021, 53: 14–22 (in Chinese) [刘子琛, 张玢, 谷思辰, 吕伟. 无机盐工业, 2021, 53: 14–22]
- Wang YK, Zhang RF, Chen J, Wu H, Lu SY, Wang K, Li HL, Harris CJ, Xi K, Kumar RV, Ding SJ. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900953
- Huang ZD, Yang MT, Qi JQ, Zhang P, Lei L, Du QC, Bai L, Fu H, Yang XS, Liu RQ, Masese T, Zhang H, Ma YW. *Chem Eng J*, 2020, 387: 124080
- Li TT, Guo RS, Sun XH, Li FY, Zhao XQ, Wang SH, Meng LC, Luo HL, Wan YZ. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132202
- Zhao Y, Liu M, Lv W, He YB, Wang C, Yun QB, Li BH, Kang FY, Yang QH. *Nano Energy*, 2016, 30: 1–8
- Peng HJ, Huang JQ, Cheng XB, Zhang Q. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700260
- Yang L, Zhang XY, Li Y, Hao F, Chen HS, Yang M, Fang DN. *Electrochim Acta*, 2015, 155: 272–278
- Liu YN, Wei ZY, Zhong B, Wang HT, Xia L, Zhang T, Duan XM, Jia DC, Zhou Y, Huang XX. *Energy Storage Mater*, 2021, 35: 12–18
- Zha CY, Wu DH, Zhao YW, Deng J, Wu JH, Wu R, Yang M, Wang L, Chen HY. *J Energy Chem*, 2021, 52: 163–169
- Li YC, Li WD, Yan XJ, Zhou ZF, Guo XS, Liu J, Mao CM, Zhang ZH, Li GC. *J Mater Sci Tech*, 2022, 103: 221–231
- Li YY, Yan Q, Zhu J, Ren YY, Liu Q, Hou Y, Lu JG, Gao X, Zhan XL, Zhang QH. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 1019–1026
- Cheng J, Wang YH, Qian XY, Jin LN, Chen JY, Hao QY, Zhang K. *J Alloys Compd*, 2023, 935: 168066
- Liu XH, Zhang LR, Ma XZ, Lu HQ, Li L, Zhang XT, Wu LL. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140460
- Tian YW, Zhang YJ, Wu L, Dong WD, Huang R, Dong PY, Yan M, Liu J, Mohamed HSH, Chen LH, Li Y, Su BL. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 6877–6887
- Liu X, He Q, Liu JS, Yu RH, Zhang YY, Zhao Y, Xu X, Mai LQ, Zhou L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 9439–9446
- Ma WJ, Shao ZT, Yao J, Zhao KX, Ma XZ, Wu LL, Zhang XT. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 631: 114–124
- Jung HG, Hassoun J, Park JB, Sun YK, Scrosati B. *Nat Chem*, 2012, 4: 579–585
- Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, 2000
- Wang J, Polleux JL, Lim J, Dunn B. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 14925–14931
- Lindström H, Södergren S, Solbrand A, Rensmo H, Hjelm J, Hagfeldt A, Lindquist SE. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 7717–7722
- Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Method: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, 1980
- Yuan W, Qiu ZQ, Wang C, Yuan YH, Yang Y, Zhang XQ, Ye YT, Tang Y. *Chem Eng J*, 2020, 381: 122648
- Zeng TB, Ji PH, Shang B, Peng QM, Hu XB, Li G. *Ionics*, 2018, 24: 2973–2982
- Ming J, Li ML, Kumar P, Li LJ. *ACS Nano*, 2016, 10: 6037–6044
- Feng YQ, Liu H, Lu QQ, Liu Y, Li JQ, He XM, Liu XX, Mikhailova D. *J Power Sources*, 2022, 520: 230885
- Gurunathan K, Amalnerkar DP, Trivedi DC. *Mater Lett*, 2003, 57: 1642–1648
- Fang Z, Lin X, Liu Y, Fan Y, Zhu Y, Ni Y, Wei X. *J Mater Sci*, 2010, 45: 6805–6811
- Yang QJ, Xie C, Xu ZL, Gao ZM, Du YG. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 5554–5560

Dual-function application of spinel $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ nanoparticles in lithium-sulfur batteries

Mao Qian, YaKun Tang^{*}, Yang Gao, Lang Liu^{*}

State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, College of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830017, China

^{*}Corresponding authors (email: liulang@xju.edu.cn; yktang1990@sina.com)

Abstract: The limited lifespan and poor rate performance of lithium sulfur batteries (LSBs) are caused by “shuttle effect” of long-chain polysulfides and the intrinsic poor conductivity of sulfur, which severely hinder their practical application. Herein, $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ (LMTO) nanoparticles are prepared *via* a sol-gel method. And LMTO nanoparticles are designed as both sulfur host material and functional separator coating in LSBs for the first time, which can greatly promote diffusion rate of Li^+ and long-term cycling stability of LSBs. Fine LMTO nanoparticles as a sulfur host not only provide abundant chemical active sites but also reduce the loss of the active sulfur. What is more, LMTO functional separator coating could play as polysulfide adsorbent agent and impede the shuttle effect of LiPSs. Consequently, the assembled cell shows a fast Li^+ diffusion rate during the charge-discharge process ($D_{\text{Li}^+}=2.25\times10^{-5}$, 1.31×10^{-5} , and $1.61\times10^{-4}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$), indicating rapid reaction kinetics of LSBs. Under the LMTO functional separator coating, the $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8/\text{S}$ electrode achieves a high initial discharge capacity of 1059 mA h g^{-1} at 0.5 C and remains reversible capacity of 797 mAh g^{-1} after 300 cycles. The performance of dual-function modified batteries is better than that of single-function modified batteries. This dual-function application strategy of LMTO provides a theoretical support for LSBs with a high capacity and long life.

Keywords: $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$, sulfur host, functional separator coating, bifunctional material, lithium-sulfur batteries

doi: [10.1360/SSC-2023-0040](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0040)