

花状 SnS₂ 微球用作高效锂空气电池 催化剂的研究

侯晓彦¹, 毛 亚², 殷洁炜³, 原鲜霞¹

(1. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240; 2. 上海空间电源研究所 空间电源技术国家重点实验室, 上海 200245; 3. 上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘 要: 因超高的理论能量密度, 锂空气电池在航空航天、电动汽车等领域展示了广阔的应用前景, 但其目前的性能仍与实际使用需求有较大的差距。本文旨在开发具有双功能催化作用的正极催化剂以提升锂空气电池的性能。采用简易的一步溶剂热法成功制备了花状结构的 SnS₂ 微球, 并首次探究了其作为可充锂空气电池正极催化剂的应用前景。结果表明: 所制备的花状 SnS₂ 微球对锂空气电池的正极过程具有优异的催化性能, 大大改善了以其为催化剂的锂空气电池的综合性能, 证明 SnS₂ 是一种有潜力的、值得深入研究的锂空气电池用催化剂材料。

关键词: 锂空气电池; 正极催化剂; 过渡金属硫化物; 二硫化锡; 花状微球

中图分类号: TQ 15

文献标志码: A

DOI: 10.19328/j.cnki.1006-1630.2020.02.010

Study on Flower-Like SnS₂ Microspheres as High Efficient Catalysts for Li-Air Batteries

HOU Xiaoyan¹, MAO Ya², YIN Jiewei³, YUAN Xianxia¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. State Key Laboratory of Space Power-Sources Technology, Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200245, China; 3. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Due to the super-high theoretical energy density, Li-air batteries have shown a broad application prospect in many fields such as aerospace and electrical vehicles. However, there still is a great gap between their current performance and the actual requirements. This paper aims to develop a cathode catalyst with high efficient bi-functional catalysis to improve the performance of Li-air batteries. Flower-like SnS₂ microspheres with pure phase are successfully synthesized via a facile one-step thermal-solvent route, and its application prospect as a cathode catalyst for rechargeable Li-air batteries is explored with a series of electrochemical experiments for the first time. The results show that the as-prepared flower-like SnS₂ microspheres have excellent catalytic properties for the cathode reactions in Li-air batteries, the comprehensive performance of Li-air batteries with which as the catalyst are greatly improved. This verifies that SnS₂ is a promising catalyst material for Li-air batteries and needs to be further studied in the future.

Key words: Li-air battery; cathode catalyst; transition metal sulfide; SnS₂; flower-like microspheres

0 引言

锂空气电池是一种直接利用空气中的氧气作

为正极活性物质的新型电池, 其理论能量密度高达 11 140 Wh/kg, 与汽油的比能量相近, 约为传统锂

收稿日期: 2018-10-24; 修回日期: 2018-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21776176); 上海航天科技创新基金资助项目(SAST2017-134); 上海市青年科技英才扬帆计划资助项目(17YF1412400)

作者简介: 侯晓彦(1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为锂空气电池正极催化剂。

通信作者: 原鲜霞(1974—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为锂空气电池和燃料电池。

离子电池的 10 倍以上,远高于目前研究的其他各种可充电体系^[1-4]。再加上其成本低廉、环境友好等优点^[5-6],锂空气电池近年来备受关注,其实际性能也得到了很大的提升。但是,当前的锂空气电池仍面临能量转换效率低、倍率性能差、循环寿命短等问题,极大地阻碍了其实际应用。正极是锂空气电池的关键组成部分,其上面发生的氧还原反应(ORR)和析氧反应(OER)显著影响电池的工作性能,如过电位、倍率性能、循环稳定性等^[7-8]。因此,成功开发低成本、高活性、长寿命的高效双功能正极催化剂已成为促进锂空气电池性能提升和发展应用的迫切任务^[9]。

目前广泛研究的锂空气电池催化剂主要包括各种碳材料^[10]、贵金属及其合金/氧化物^[11]、过渡金属氧化物(TMOs)^[12]等。这些催化剂虽然可以在一定程度上加快 ORR/OER 反应,从而改善电池的整体性能,但仍有很多不足,如催化剂不稳定易分解、价格昂贵、不能同时实现双功能催化作用、不能同时改善催化剂的活性和稳定性等。硫和氧属于同族元素,它们具有相似的外围电子环境,这就使得过渡金属硫化物(TMSs)和 TMOs 具有许多相似的性质。此外,硫元素更低的电负性和更大的原子半径使得 TMSs 比 TMOs 具有更好的导电性和更大的晶胞体积,因而更有利于离子和气体在其中的传输^[13]。近年来,TMSs 已被广泛应用于钠离子电池、锂离子电池、超级电容器等多种电化学器件中,并且在燃料电池中表现出对 ORR 的优异催化性能^[14-17],然而,其在锂空气电池中的应用研究尚处于起步阶段。价格低廉、易于制备、结构可控的二硫化锡(SnS₂)^[18-20]是 TMSs 家族的重要成员之一,但其在锂空气电池中的研究鲜有报道。

本文通过水热法制备了具有大比表面积的花状 SnS₂ 微球,并探索了其用作锂空气电池正极催化剂的性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、四乙二醇二甲醚(TEGDME)、Super P(SP)、无水乙醇、泡沫镍、金属锂、四氯化锡(SnCl₄·5H₂O)、硫脲(TU)、聚四氟乙烯(PTFE)、高纯氩气(Ar)和高纯氧气(O₂)。

使用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪进行物相分析,使用 FEI Nova nano 450 型场发射扫描电子显微镜进行形貌分析,使用 CHI750a 型电化学工作站进行循环伏安测试,使用 LAND CT2001A 型测试仪评价催化剂和电池的性能。

1.2 催化剂合成

室温下,称取质量为 1 051.80 mg 的 SnCl₄·5H₂O 和 913.44 mg 的 TU,在超声辅助下溶解在 80 mL 无水乙醇中,磁力搅拌 1 h 后转移到 100 mL 水热釜中,并在 180 °C 下保温 9 h,待自然冷却至室温后将黄褐色产物经离心收集、水/乙醇洗涤、80 °C 真空干燥 12 h、研磨、过筛(200 目)后获得产物 SnS₂。

1.3 极片制备及电池组装

将 SnS₂ 催化剂、PTFE 粘结剂、SP 导电剂三者按质量比 3:1:6 分散于无水乙醇中,磁力搅拌 4 h 制成浆料。然后用喷枪将混合均匀的浆料均匀喷涂在直径为 12 mm 的泡沫镍基底上,并控制正极材料的总负载量为 0.5 mg。将之置于 80 °C 的真空烘箱中干燥 12 h 得到 SnS₂/SP 正极片。为方便对比研究,本文还用同样的方法制备了不采用 SnS₂ 催化剂、PTFE 粘结剂与 SP 质量比为 1:9 的 SP 正极片。

在氩气氛手套箱(氧含量 < 0.1 × 10⁻⁶, 水含量 < 0.1 × 10⁻⁶)中,使用改进的 Swagelok 电池壳^[21],依次将金属锂片(直径为 14 mm)、双层隔膜(玻璃纤维膜和聚烯烃多孔膜)、SnS₂/SP(或 SP)正极片叠放在一起,然后滴入 2 mL 浓度为 1 mol 的 LiTFSI/TEGDME 电解液组装成电池。随后转移至充满干燥高纯氧气(101.325 kPa)且带有外接引线的手套箱中,进行性能测试。

循环伏安(CV)曲线的测试使用 CHI750a 电化学工作站,在 2.0~4.5 V (vs. Li) 的电压范围内,以 0.5 mV/s 的电位扫描速率进行。电池性能的测试采用 LAND CT2001A 电池测试系统进行,所有的电化学测试均在室温 25 °C 进行,测试电流和比容量以正极中 Super P 的质量为基准进行计算。

2 结果与讨论

2.1 SnS₂ 材料的形貌和结构

SnS₂ 材料在不同放大倍数下的扫描电子显微

镜(SEM)照片如图 1 所示。

由图 1 可见:所合成的 SnS₂材料呈花状微球形,其大小均匀且分散性较好。从放大倍数更大的图

片可以更清晰地看出,每个 SnS₂颗粒都是由众多花瓣状纳米薄片自组装而成的、直径在 2~3 μm 左右的花球。

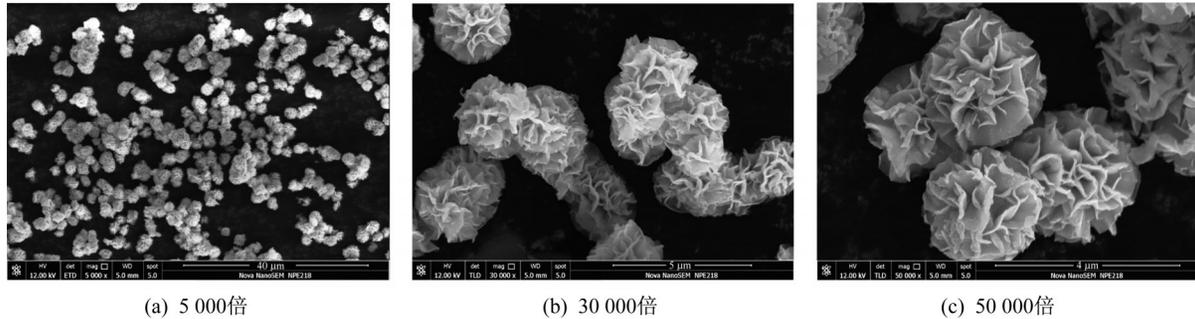


图 1 不同放大倍数下的 SnS₂的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of SnS₂ under different magnifications

花状 SnS₂微球的 X 射线衍射(XRD)谱图如图 2 所示,其所有的衍射峰均与 SnS₂三方硫锡矿的标准卡片(JCPDS No.23-0677)完全吻合,没有其他杂峰出现,说明所合成的样品为纯相的 SnS₂材料。同时,还可以从其衍射峰的强度看出花状 SnS₂微球的结晶度较好。图 2 右上角的插图是根据 SnS₂所对应的 PDF 卡片、使用 Diamond 软件画出的晶格结构图。可以看出,SnS₂具有层状结构,其中的每一层由 S-Sn-S 按三明治方式排布。

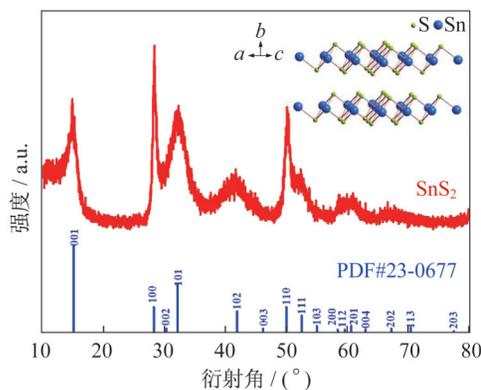


图 2 SnS₂材料的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of SnS₂

2.2 SnS₂材料的电化学性能

分别采用 SnS₂/SP 正极和 SP 正极组装的电池在 2.0~4.5 V 范围内的 CV 曲线,如图 3 所示。

由图 3 可见:基于 SnS₂/SP 的电池的 ORR 峰电位明显高于基于 SP 正极的电池(2.33 V vs. 2.21 V),而其析氧峰电位明显低于后者(3.25 V vs. 3.50

V)。说明 SnS₂材料的确可以改善锂空气电池中的 ORR/OER 动力学,具有双功能催化作用。同时,根据 CV 曲线中 ORR/OER 峰电位的相对大小可以推测,SnS₂材料作为催化剂的使用可以降低电池的充电电压,提高电池的放电电压,从而提高其能量转换效率。

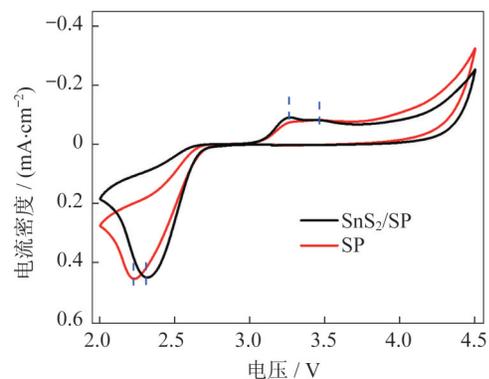


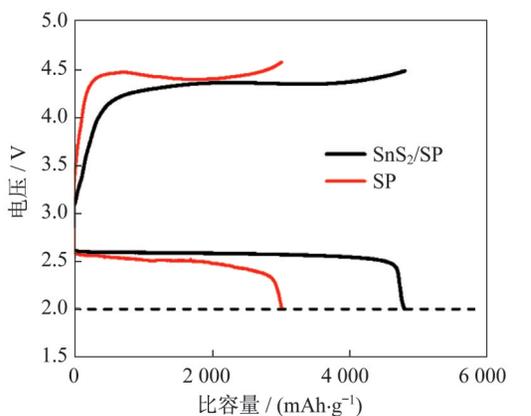
图 3 扫描速度为 0.5 mV/s 下基于 SnS₂/SP 和 SP 正极的锂空气电池的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic current-voltage curves of Li-air batteries based on SnS₂/SP and SP anodes at a scanning speed of 0.5 mV/s

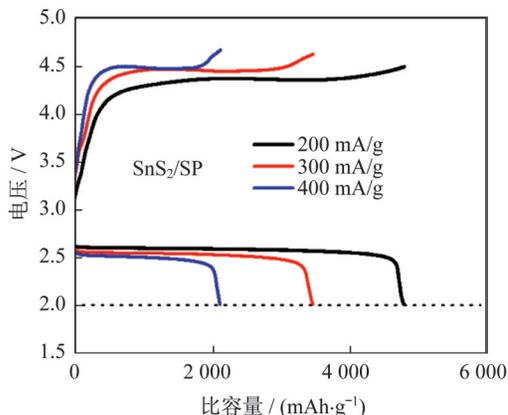
分别采用 SnS₂/SP 正极和 SP 正极组装的电池在 200 mA/g 电流密度下的充放电曲线,如图 4(a) 所示。基于 SnS₂/SP 正极的电池其放电电压较不采用 SnS₂(基于 SP 的电池)明显升高,而其充电电压比基于 SP 的电池显著降低,在整个充电过程中电压始终低于 4.5 V,而后者在充电开始很短时间即达到 4.5 V。此外,SnS₂作为催化剂的使用也使电池

的放电比容量得到了大幅度的提高(4 835.1 mAh/g vs. 3 037.3 mAh/g),增幅超过了 50%。这与 CV 数据的分析结果是一致的,再一次证明了 SnS₂对锂空气电池具有优异的双功能催化作用。

基于 SnS₂/P 正极的电池的倍率性能曲线,如图 4(b)所示。当电流密度从 200 mA/g 增加到 300、400 mA/g 时,其放电比容量仍然可以保持在 3 503.8 mAh/g(72.5%)和 2 152.9 mAh/g(44.5%),说明其有较好的倍率性能。



(a) 两种锂空气电池在 200 mA/g 电流密度下的充放电曲线



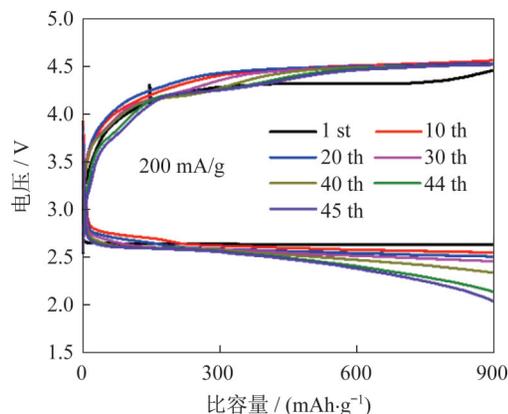
(b) SnS₂/SP 锂空气电池的倍率性能曲线

图 4 电池的充放电曲线和倍率性能曲线

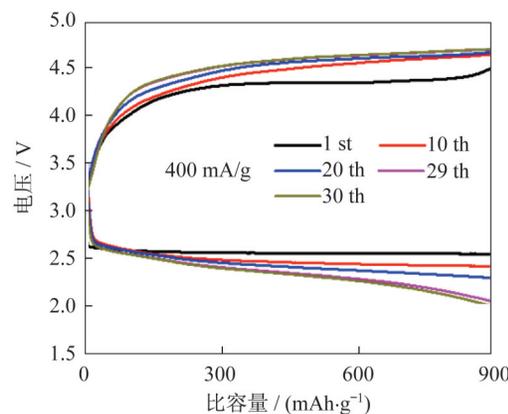
Fig.4 Charge-discharge and rate capability profiles of batteries

循环寿命是锂空气电池的一个重要的性能指标。由于目前阶段锂空气电池的发展还很不成熟,其中的许多组件及其稳定性,甚至副反应的发生(如电解液分解,负极锂的粉化、枝晶等^[22-23]),都会影响到电池的整体性能,从而影响到对催化剂性能的正确评价。国际上目前通常采用限容的方法来评价催化剂/锂空气电池的寿命和循环稳定性。基

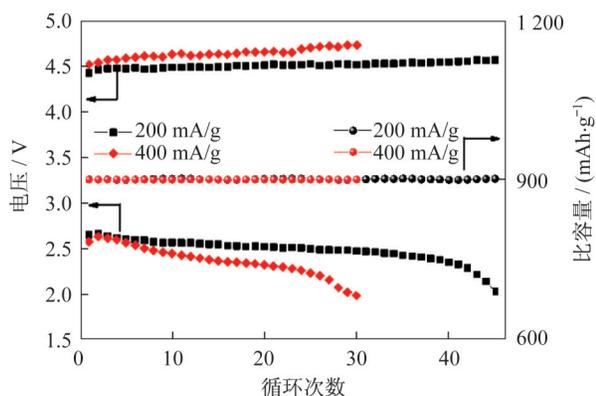
于 SnS₂/SP 正极的电池在限容 900 mA h/g 时不同倍率下的循环性能曲线,如图 5 所示。



(a) 200 mA/g 下 SnS₂/SP 锂空气电池的循环性能



(b) 400 mA/g 下 SnS₂/SP 锂空气电池的循环性能



(c) SnS₂/SP 锂空气电池随电池循环充放电的终压变化图

图 5 SnS₂/SP 锂空气电池的循环性能以及终压变化

Fig.5 Cycling performance and terminal voltage change of SnS₂/SP Li-air batteries

当电流密度为 200 mA/g 时,电池可以循环 45 圈。当电流密度增大到 2 倍即 400 mA/g 时,电池仍可以循环 30 圈,说明以 SnS₂为催化剂的电池在不同

电流密度下都能保持很好的循环性能。这主要得益于 SnS₂ 的花状微球形貌和层状结构, 不仅为电极反应 ORR/OER 提供了充足的活性位点, 为电极的充放电产物提供了足够的存储空间, 而且为氧气、电解液和离子的传输提供了开放的孔道结构。

2.3 电极的充放电产物

为了深入理解锂空气电池的充放电过程及其具有优异性能的原因, 对新鲜态、放电态、充电态的 SnS₂/SP 电极片的组成和形貌进行了对比研究。不同状态电极的 XRD 谱图如图 6 所示。相较于新鲜电极, 放电态电极在 2θ 为 35.0° 和 58.7° 处分别出现了对应于 (101) 和 (110) 晶面的明显的 Li₂O₂ 特征峰, 此外再无其他副产物峰, 说明锂空气电池的主要放电产物为 Li₂O₂; 充电后, 谱图中 Li₂O₂ 的特征峰消失, 谱图恢复至与新鲜电极的谱图一致, 说明放电产物 Li₂O₂ 在充电过程中完全分解, 电池具有良好的可逆性。

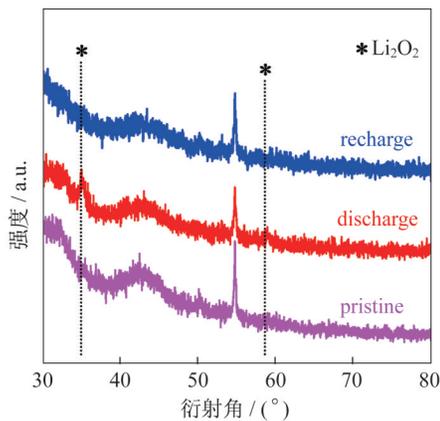
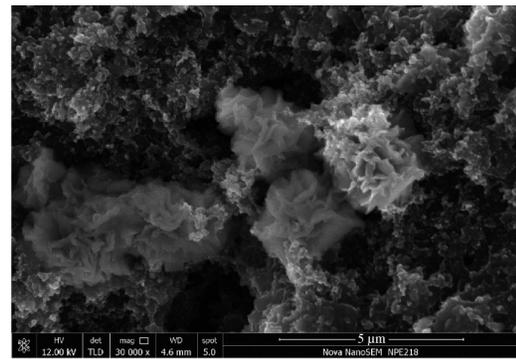


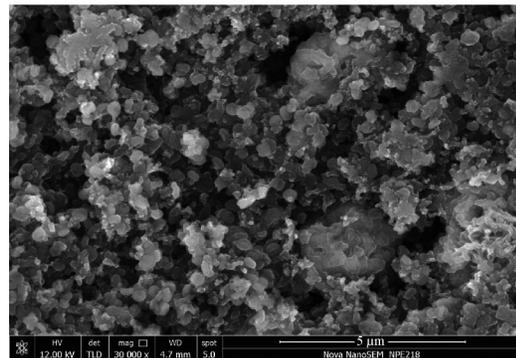
图 6 锂空气电池中 SnS₂/SP 电极在不同状态下的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of the SnS₂/SP cathodes in Li-air batteries at various states

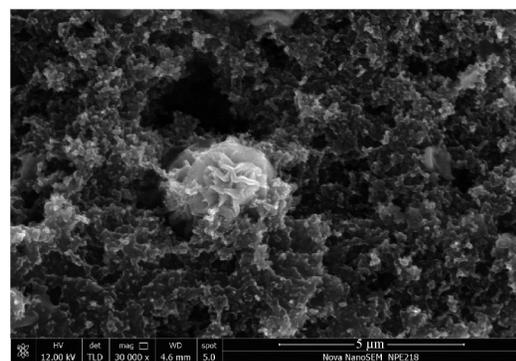
不同状态的 SnS₂/SP 电极的 SEM 形貌照片如图 7 所示。由图 7 可以看出: 新鲜电极由 SnS₂ 花球分散在导电剂 Super P 中构成 (如图 7(a) 所示); 放电后, 电极上表面产生了大量的腰果/圆盘状颗粒 (如图 7(b) 所示), 对照文献可知其为 Li₂O₂ 的典型形貌^[24-26], 结合上述 XRD 数据也可以证明其为 Li₂O₂ 颗粒; 充电后, 电极表面的 Li₂O₂ 产物完全消失 (如图 7(c) 所示), 电极恢复到与新鲜电极同样的形貌, 说明放电产物 Li₂O₂ 在充电过程中完全分解, 电极有良好的可逆性。这些结果和 XRD 分析的结果是吻合一致的。



(a) 新鲜电极片的 SEM 图



(b) 放电后电极片的 SEM 图



(c) 充电后电极片的 SEM 图

图 7 锂空气电池中 SnS₂/SP 电极在不同状态下的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of the SnS₂/SP cathodes in Li-air batteries at various states

3 结束语

本文通过简单的一步水热法合成了均匀的花状 SnS₂ 微球, 该材料具有独特的类石墨烯层状结构, 为 ORR 和 OER 提供了充足的反应位点, 为氧气、电解液与离子的传质过程提供了开放的孔道结构, 为放电产物 Li₂O₂ 提供了充足的支撑空间, 从而使得以其为正极催化剂的锂空气电池的综合性能得到了明显的提升, 表现出高放电容量、低极化、良好的倍率性能和稳定的循环性能。

参考文献

- [1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries [J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [2] MA L, YU T, TZOGANAKIS E, et al. Fundamental understanding and material challenges in rechargeable nonaqueous Li-O₂ batteries: recent progress and perspective [J]. *Laser Physics Review*, 2018, 8(22): 1614-6832.
- [3] YANG S, HE P, ZHOU H. Research progresses on materials and electrode design towards key challenges of Li-air batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 13: 29-48.
- [4] MA Z, YUAN X, LI L, et al. A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium-air batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(8): 2144-2198.
- [5] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage [J]. *Nature Materials*, 2011, 11(1): 19-29.
- [6] CHRISTENSEN J, ALBERTUS P, SANCHEZ-CARRERA R S, et al. A critical review of Li/Air batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(2): R1-R30.
- [7] GIRISHKUMAR G, MCCLOSKEY B, LUNTZ A C, et al. Lithium-air battery: promise and challenges [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(14): 2193-2203.
- [8] SHAO Y, PARK S, XIAO J, et al. Electrocatalysts for nonaqueous lithium air batteries: status, challenges, and perspective [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 2(5): 844-857.
- [9] WANG K X, ZHU Q C, CHEN J S. Strategies toward high-performance cathode materials for lithium-oxygen batteries [J]. *Small*, 2018, 14(27): e1800078.
- [10] LUO C, LI J, TONG S, et al. Facile and scalable both carbon and binder-free electrode materials for an ultra-stable and highly improved Li-O₂ battery [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(23): 2858-2861.
- [11] JIAN Z, LIU P, LI F, et al. Core-shell-structured CNT@RuO₂ composite as a high-performance cathode catalyst for rechargeable Li-O₂ batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 126: 452-456.
- [12] WU H T, SUN W, SHEN J R, et al. Improved structural design of single- and double-wall MnCo₂O₄ nanotube cathodes for long-life Li-O₂ batteries [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(27): 13149-13158.
- [13] CHHOWALLA M, SHIN H S, EDA G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4): 263-275.
- [14] SHEN L, YU L, WU H B, et al. Formation of nickel cobalt sulfide ball-in-ball hollow spheres with enhanced electrochemical pseudocapacitive properties [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6694.
- [15] XIANG J, SONG T. One-pot synthesis of multicomponent (Mo, Co) metal sulfide/carbon nanoboxes as anode materials for improving Na-ion storage [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(78): 10820-10823.
- [16] ZHU J, TANG S, WU J, et al. Wearable high-performance supercapacitors based on silver-sputtered textiles with FeCo₂S₄-NiCo₂S₄ composite nanotube-built multitripod architectures as advanced flexible electrodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(2): 1601234.
- [17] XIE D, WANG D H, TANG W J, et al. Binder-free network-enabled MoS₂-PPY-rGO ternary electrode for high capacity and excellent stability of lithium storage [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 510-518.
- [18] ZHANG Y, ZHU P, HUANG L, et al. Few-layered SnS₂ on few-layered reduced graphene oxide as Na-ion battery anode with ultralong cycle life and superior rate capability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(3): 481-489.
- [19] YE G, GONG Y, LEI S, et al. Synthesis of large-scale atomic-layer SnS₂ through chemical vapor deposition [J]. *Nano Research*, 2017, 10(7): 2386-2394.
- [20] HAO J, ZHANG D, SUN Q, et al. Hierarchical SnS₂/SnO₂ nanoheterojunctions with increased active-sites and charge transfer for ultrasensitive NO₂ detection [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(15): 7210-7217.
- [21] MA Z, YUAN X, SHA H D, et al. Influence of cathode process on the performance of lithium-air batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(25): 11004-11010.
- [22] KHETAN A, KRISHNAMURTHY D, VISWANATHAN V. Towards synergistic electrode-electrolyte design principles for nonaqueous Li-O₂ batteries [J]. *Topics in Current Chemistry*, 2018, 376(2): 11.
- [23] LI T, LIU H, SHI P, et al. Recent progress in carbon/lithium metal composite anode for safe lithium metal batteries [J]. *Rare Metals*, 2018, 37(6): 449-458.
- [24] YILMAZ E, YOGI C, YAMANAKA K, et al. Promoting formation of noncrystalline Li₂O₂ in the Li-O₂ battery with RuO₂ nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(10): 4679-4684.
- [25] BLACK R, SI H O, LEE J H, et al. Screening for superoxide reactivity in Li-O₂ batteries: effect on Li₂O₂/LiOH crystallization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(6): 2902-2905.
- [26] 刘通, 李娜, 刘清朝, 等. 锂空气电池高容量长寿命 Co₃O₄ 纳米空心球阴极催化剂 [J]. *电化学*, 2015, 21(2): 157-161.