

锂硫电池正极材料 Al-ABTC/RGO@S 的制备及电化学性能

王 鑫, 王 娟, 刘金颂

(西安建筑科技大学 机电工程学院 陕西省纳米材料与技术重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘 要: 通过溶剂热法制备了一种高比表面积的铝基金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs)材料 Al-ABTC。然后通过静电吸附法将 Al-ABTC 与氧化石墨烯(GO)复合, 并载硫得到 Al-ABTC/RGO@S 复合材料用于锂硫电池。采用 X 射线衍射(XRD)分析了 Al-ABTC 的晶体结构, 采用扫描电镜(SEM)对 Al-ABTC、Al-ABTC/GO 和 Al-ABTC/RGO@S 的八面体形貌进行表征, 用恒流充放电测试材料的电化学性能。结果表明, Al-ABTC/RGO@S 复合电极在 0.2 C 倍率下的首次放电比容量达到 1345.3 mAh·g⁻¹, 经过 200 次的循环以后还能达到 406.4 mAh·g⁻¹ 的比容量, 其平均库伦效率为 99.1%。此外, 电池即使在 2 C 下, 首次放电比容量也高达 714.7 mAh·g⁻¹, 经过 300 次循环以后比容量仍能保持在 331 mAh·g⁻¹, 表现出良好的长循环性能。

关键词: 锂硫电池; 金属有机框架; 还原氧化石墨烯; 正极材料

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)01-0190-07

锂硫电池由于具有高比容量(1675 mAh·g⁻¹)和高能量密度(2600 Wh·kg⁻¹)等优点, 被认为是一种非常有应用前景的电化学储能器件^[1-5]。此外, 自然界中的硫资源丰富、成本低, 且废弃的锂硫电池对环境的毒性污染较小, 易于回收。但是, 锂硫电池的商业化应用还是会受到以下一些问题的影响: (1) 硫和放电的最终产物 Li₂S/Li₂S₂ 的导电性差; (2) 中间产物多硫化物溶解引起的穿梭效应; (3) 硫在放电时产生的体积膨胀^[6-9]。这些问题都会导致锂硫电池中活性物质硫的逐渐流失, 进而造成容量的迅速衰减, 库伦效率的降低, 还有可能导致更严重的自放电现象。因此, 如何提高活性物质导电性, 减缓体积膨胀, 抑制聚硫化锂的穿梭效应, 并获得较高能量密度的硫正极是提高锂硫电池性能的核心问题, 而合理有效的硫正极结构设计是改善锂硫电池性能的技术关键。

为此, 从正极的角度入手, 大多数研究学者通过将导电多孔碳、碳纳米管、金属氧化物等功能性材料作为硫的宿主材料^[9-12], 以改善锂硫电池的导电性同时缓解体积膨胀效应。近年来, 由于金属有机框架材料(MOFs)具有高比表面积、不变孔径和优异的结构可调性被认为是很有前途的宿主材料^[12-14]。此外, MOFs 的开放金属位点可以与多硫化物相互作用, 抑制多硫

化物在电解质中的溶解^[15,16]。但是, MOFs 材料共有的缺点是导电性比较差, 所以在利用其优点的同时添加一些导电材料来增强正极材料的导电性。例如, Jiang 等^[17]设计了一种 ppy-S-in-PCN-224 正极材料, 该材料由于添加导电聚合物 ppy, 因而具有出色的电子转移、锂离子扩散以及限制多硫化物等作用, 从而提高锂硫电池性能。Bao 等^[18]还提出了一种将 MIL-101(Cr) 嵌入 rGO 基质的简便方法, 通过将 MIL-101(Cr)和 GO 混合, 并用水合肼还原 GO 来获得 MIL-101(Cr)@rGO。研究表明, 该复合材料具有出色的电化学性能。因此, 基于以上思想, 本研究选择具有立方笼状结构的 Al-ABTC, 其中, Al-ABTC 是由 3,3',5,5'-偶氮苯四羧酸(H₄ABTC)和金属离子 Al³⁺ 相互配位形成的^[19]。其 H₄ABTC 是一种高对称的长刚性配体, 在合成 Al-ABTC 的时候有利于节点和骨架的稳定。而且非贵金属 Al 由于其储量较为丰富和价格低廉等优点, 使得 Al-ABTC 成为一个很好的选择。然后针对其导电性差这一缺点进行还原氧化石墨烯(RGO)改性。

在本工作中, 通过简单的溶剂热法和静电吸附法合成了 Al-ABTC/RGO@S, 用作锂硫电池正极材料。其中, 立方笼状结构的 Al-ABTC 不仅能够有效地束

收稿日期: 2021-01-09

基金项目: 陕西省自然科学基金(2018GY-166, 2019TD-019, 2019TSLGY04-01); 西安市科技计划项目(201805033YD11CG17(7)); 西安市清洁能源重点实验室基金(2019219914SYS014CG036); 陕西省教育厅自然科学基金(18JS060)

作者简介: 王 鑫, 男, 1993 年生, 硕士生, 西安建筑科技大学机电工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: 1848859173@qq.com

缚活性物质硫,同时其稳定的结构还能适应硫在放电时引起的体积膨胀。通过包覆导电网络 RGO 能够提供快速的 Li^+ 扩散通道,提高电子导电性,同时由于其具有较高的比表面积和机械弹性,也能够适应硫在充放电过程中的体积变化。最重要的是,RGO 还具有优异的固硫和物理捕获可溶性多硫化物的能力。二者的协同作用,使得 Al-ABTC/RGO@S 相比 Al-ABTC@S 具有更好的循环稳定性和高倍率长循环性能。

1 实验

根据溶剂热法合成金属有机框架材料 Al-ABTC^[19]:称取 130 mg 的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 100 mg 的 3,3',5,5'-偶氮苯四羧酸(H_4ABTC)置于 80 mL 的反应釜内衬之中,再向内衬中加入 20 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、20 mL 的乙腈(CH_3CN)和 10 mL 的乙酸(CH_3COOH)。用超声处理 5 min,并在室温下搅拌 1 h。再将内衬放入反应釜中在 150 °C 的预热烤箱中反应 3 d,得到橙色的晶体。最后为了把晶体中的溶剂分子交换出来,将橙色的晶体浸泡在甲醇溶液中 48 h,每隔 12 h 更换一次新的甲醇溶液,之后将甲醇溶液倒出,把样品放入真空干燥箱 60 °C 干燥 12 h。

静电吸附法制备 Al-ABTC/GO:称取 100 mg 已制备好的 Al-ABTC 晶体分散到浓度为 2 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 10 mL GO 悬浮液和 30 mL 的蒸馏水中搅拌 1 h,形成均匀的 Al-ABTC/GO 黑色溶液。再将该溶液在 60 °C 的烤箱中干燥直到溶剂蒸发,进而得到 Al-ABTC/GO。

通过熔融扩散法制备 Al-ABTC/RGO@S:按照 Al-ABTC/GO 与升华硫的质量比为 1:1 的比例混合,然后在玛瑙研钵中研磨 30 min,将混合物放入瓷舟中再转移到管式炉,在氮气气氛下 155 °C 保温 12 h 得到 Al-ABTC/RGO@S 复合材料。其中,在热处理过程中,GO 纳米片转变为 RGO。Al-ABTC@S 的制备同上。

采用日本岛津制造所的 X 射线粉末衍射仪(XRD-700)分析合成材料的物相组成,扫描范围设定为 5°~50°,扫描速率为 5°· min^{-1} ;采用日本日立公司 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)表征材料的表面形貌及用能谱(EDS)分析元素的分布情况。

将制备得到的正极材料、乙炔黑(AB)与聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比 5:3:2 的比例研磨 0.5 h,然后分散在适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,磁力搅拌 6 h 后,将所得粘度适中的黑色浆料均匀涂覆在平整洁净的铝箔上。之后在真空干燥箱内 60 °C 干燥 12 h。烘干后将铝箔冲成直径为 12 mm 的圆形正极极片并称量。最后,将正极极片转移到手套箱中备用。

CR2032 扣式电池的组装是在充满高纯氩气的手套箱中进行的,并且手套箱中水氧含量都低于 0.5 $\mu\text{L/L}$ 。其中分别以 Al-ABTC/RGO@S 和 Al-ABTC@S 为正极材料、纯锂片(规格为 $\Phi 16 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$)为负极材料,采用 Celgard 2400 型聚丙烯隔膜,电解液采用 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)的 1,2-二甲氧基乙烷(DME)和 1,3-二氧戊环(DOL)为混合溶剂的溶液,DME 和 DOL 体积比为 1:1,并加入质量分数 1%的硝酸锂,电池电解液用量为 50 μL 。其组装顺序为负极壳→锂片→电解液→隔膜→电解液→正极极片→垫片→弹片→正极壳。最后采用封口机将纽扣电池封口并静置 24 h。

使用新威(Neware)电池测试系统对电池进行充放电测试,电压范围为 1.6~2.8 V。循环伏安(CV)测试和电化学阻抗(EIS)测试所用仪器为上海晨华仪器有限公司生产的 CHI660D 电化学工作站,其中 CV 的扫描速率为 0.1 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压范围同上,EIS 测试的频率为 $10^{-1} \sim 10^6 \text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

图 1 为 Al-ABTC 材料的 XRD 图谱。从图中可以看出,本实验合成的 Al-ABTC 在相应位置均表现出较强且尖锐的衍射峰,这表明它结晶性良好。另外与通过晶体模拟软件得到的衍射峰吻合较好($\text{Al}_3\text{O}(\text{ABTC})_{1.5}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$,CCDC: 1510859),且基本没有杂峰,表明已成功制备出纯度较高的 Al-ABTC。图 2 为 Al-ABTC 材料的晶体结构图。由图可以看出,该结构首先是由铝离子和配体形成立方笼,然后相邻的立方笼又通过配体连接形成 3D 骨架结构的 Al-ABTC。因此,笼与笼之间不同的孔道及立方笼不仅能有效固硫而且还可有效缓冲体积膨胀。

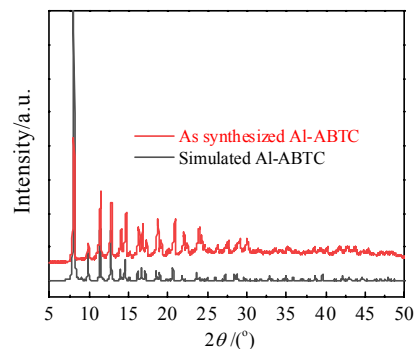


图 1 模拟的 Al-ABTC 和合成的 Al-ABTC 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of simulated Al-ABTC and as-synthesized Al-ABTC

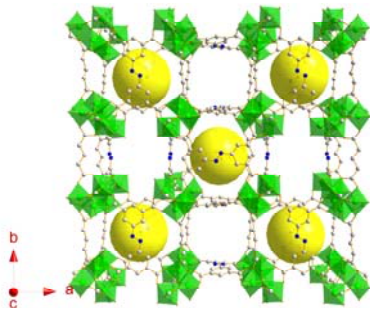


图 2 Al-ABTC 的晶体结构
Fig.2 Crystal structure of Al-ABTC

图 3 为合成 Al-ABTC 和 Al-ABTC/GO 复合材料的 SEM 形貌。由图 3a 可以看出，Al-ABTC 呈现典型的菱形八面体。图 3b 为经 GO 水溶液通过简单的静电吸附作用包覆得到的 Al-ABTC/GO 材料。通过进一步观察 Al-ABTC/GO 复合材料表面的 2 处放大图，更能够清楚地观察到薄而皱的薄片 GO 已经均匀地包覆在金属有机框架 Al-ABTC 的表面。

图 4 为 Al-ABTC/RGO@S 复合材料的 SEM 形貌及 EDS 元素面分布图。该复合材料是由 Al-ABTC/GO 和硫在管式炉里通过 155 °C 保温处理 12 h 得到的，其间通过静电作用包覆在晶体 Al-ABTC 表面的 GO 在热处理的作用下变为 RGO。通过 SEM 形貌还可以观察到，

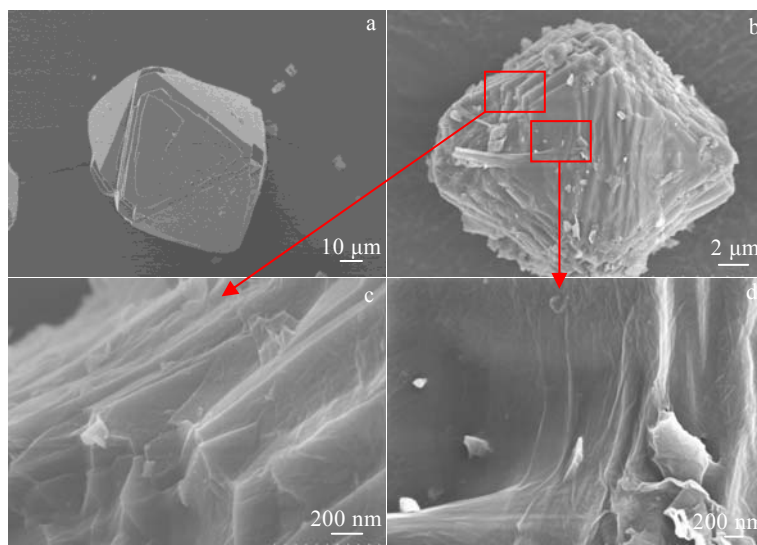


图 3 Al-ABTC 和 Al-ABTC/GO 复合材料的 SEM 形貌
Fig.3 SEM morphologies of Al-ABTC (a) and Al-ABTC/GO (b~d) composites

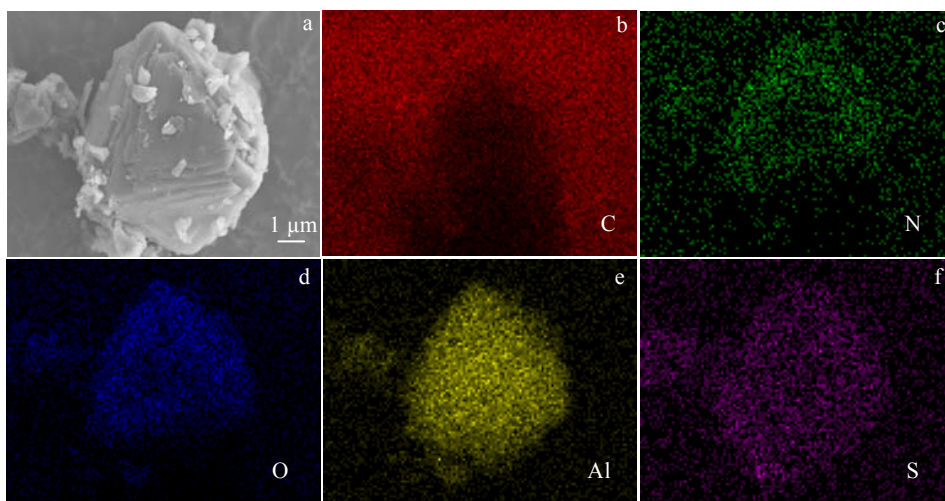


图 4 Al-ABTC/RGO@S 复合材料的 SEM 形貌及 EDS 元素面分布
Fig.4 SEM morphologies (a) and EDS element mappings (b~f) of Al-ABTC/RGO@S composite

该 Al-ABTC/RGO@S 复合材料表面还残留了少量的硫块, 说明大部分的硫已经通过熔融扩散的方法渗透到 Al-ABTC 的孔道中。通过包覆的 RGO 可以增强整个材料的导电性还可以作为多硫化锂扩散抑制层。同时, 对复合材料进行能谱分析, 结果如图 4b~4f 的 Al-ABTC/RGO@S 的元素面分布图。其中各元素 C、N、O、Al、S 分布均匀且重合性较好, 进一步说明 RGO 已均匀地包裹住材料以及硫元素已经均匀地渗透到 Al-ABTC 的孔道内。

2.2 电化学测试

为了研究经过 RGO 改性后的 Al-ABTC/RGO@S 复合材料的电化学性能, 将其作为锂硫电池正极材料组装为扣式 CR2032 电池进行电化学性能测试。图 5a 是在电压为 1.6~2.8 V 之间, 扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 对 Al-ABTC/RGO@S 正极材料进行的前三次循环伏安测试曲线(CV)。由图可以清楚地观察到, CV 曲线与典型的锂硫电池曲线基本相同, 都具有 2 个还原峰和 1 个氧化峰。其中从第 1 次的循环伏安曲线可观察到这 2 个还原峰分别出现在 2.31 和 2.04 V 处, 分别对应锂硫电池充放电曲线中的 2 个放电平台, 相应的电极反应分别为: $\text{S}_8 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_n (4 \leq n \leq 8)$ 和 $\text{Li}_2\text{S}_n + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{Li}_2\text{S}_2$ 。然而, 氧化峰位置在 2.39 V 左右, 其主要与 Li_2S_2 和 Li_2S 转化为多硫化锂(LiPSs)并最终转化为固体 S_8 有关。氧化峰和还原峰之间的电势差可以反映电极的极化。此外, 除第 1 次外, 第 2 次和第 3 次的 CV 曲线重叠较好, 各个峰的电位和强度基本保持不变, 这表明 Al-ABTC/RGO@S 复合电极的极化较小, 具有良好的电化学可逆性。图 5b 为 Al-ABTC@S 和 Al-ABTC/RGO@S 正极材料的第 3 次循环伏安曲线。与单纯 Al-ABTC@S 正极材料相比较,

经过改性的 Al-ABTC/RGO@S 正极材料的氧化还原峰强度增强, CV 曲线所围的面积也随之增大, 这就进一步表明通过 RGO 改性的 Al-ABTC 在促进多硫化物的电化学活性方面有重要的意义。这主要是因为极性的 GO 能很好地物理吸附多硫化物^[20], 而且还能提高整个复合材料的导电性。另外, 多个 Al-ABTC 颗粒能够被 RGO 纳米片形成的导电网络相互连接, 从而缩短了离子传输路径, 进而加速反应的动力学。

图 6 为 Al-ABTC/RGO@S 正极材料的恒电流充放电曲线, 其中倍率为 0.2 C, 截止电压为 1.6~2.8 V。由图可知, Al-ABTC/RGO@S 正极材料在第 1, 10, 20, 50, 80, 100, 120, 150, 200 次的放电比容量分别为: 1345.3, 762.8, 583.2, 451.2, 434.4, 439.4, 437.4, 424.0, 406.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。所有的放电曲线都由 2 个平台组成, 分别位于 2.31 和 2.04 V 附近, 这对应于单质硫的多步反应; 所有的充电曲线也有 1 个平台, 这对应于多硫化物氧化为单质硫的过程。该充放电曲线平台与图 5 分析的循环伏安曲线的还原峰和氧化峰位置大致一致。而且还可以发现在第 50 次到 200 次之间的充放电曲线比较密集, 说明结合金属有机框架 Al-ABTC 材料本身多孔的优势以及 RGO 强的导电性使得复合电极材料 Al-ABTC/RGO@S 表现出了更稳定的电压平台和更小的容量损失。

为进一步研究复合电极的循环稳定性, 对 Al-ABTC@S 和 Al-ABTC/RGO@S 复合材料在 0.2 C 进行循环性能测试, 结果如图 7 所示。当 Al-ABTC/RGO@S 复合材料作为锂硫电池正极材料时初始的放电比容量可以达到 $1345.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 200 次的循环以后容量还能保持在 $406.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均库伦效率为 99.1%。相反, 以 Al-ABTC@S 复合材料作

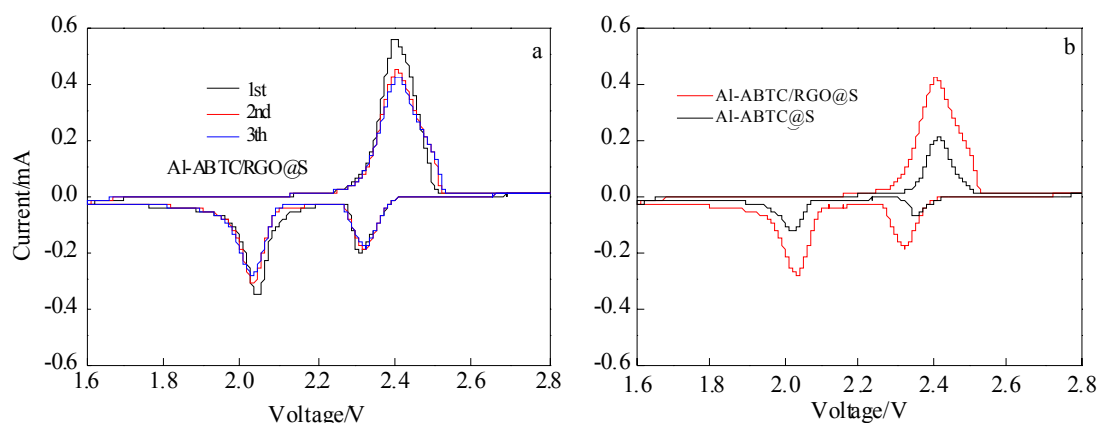


图 5 Al-ABTC/RGO@S 正极材料在扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时前 3 个周期的 CV 曲线; Al-ABTC@S 和 Al-ABTC/RGO@S 正极材料的第 3 次 CV 曲线

Fig.5 CV curves of Al-ABTC/RGO@S cathode for the first three cycles at a scan rate of $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a); CV curves of Al-ABTC@S and Al-ABTC/RGO@S cathodes at the third cycle (b)

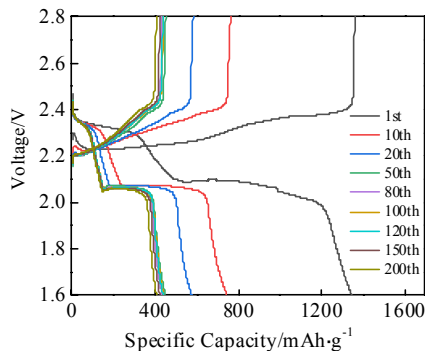


图 6 Al-ABTC/RGO@S 正极在 0.2 C 下的恒电流充电/放电曲线

Fig.6 Galvanostatic charge/discharge curves of the Al-ABTC/RGO@S cathode at 0.2 C

为锂硫电池正极材料时初始的放电容量为 962.9 mAh·g⁻¹，经过 100 次的循环以后容量仅为 122.5 mAh·g⁻¹，平均库伦效率为 101%。从图中还可以发现，经过改性的 Al-ABTC/RGO@S 复合材料在前 25 次循环的容量衰减比较快，这主要是由于表面硫的不可逆引起的，而在后面的 25~200 次循环的容量基本趋于稳定状态。这可以归因于 Al-ABTC 和 RGO 之间的协同效应，使得该电极结构起到了较好的束硫效果，在循环过程中提高了活性物质硫的利用率，抑制了多硫化锂向电解质的扩散^[18,21,22]，提高了电池的循环稳定性和充放电容量。除此之外，将 Al-ABTC/RGO@S 复合材料的电化学性能与其他相关报道的 MOFs 复合材料进行了比较，如表 1 所示。

图 8 为 Al-ABTC@S 和 Al-ABTC/RGO@S 复合材料的倍率性能。很明显，当倍率从 0.1 到 0.2, 0.5, 1, 2 C 增加时 Al-ABTC/RGO@S 正极材料的可逆比容量则从 1269 mAh·g⁻¹ 降到 711, 541, 452, 355.7 mAh·g⁻¹。当倍率重新回到 0.1 C 时，电极能够提供 701 mAh·g⁻¹ 的可逆比容量。相比 Al-ABTC@S 电极，Al-ABTC/RGO@S 复合电极显示出较好的倍率性能。这

一较好的倍率容量可能是因为 RGO 包覆形成的导电网络提高了整体材料的导电性，可以满足较高倍率下的电子输运^[23-25]。除此之外 Al-ABTC 多孔结构还可以提高与电解液的接触面积，缩短离子运输路径，进而提高锂硫电池的电化学性能。

为了评估 Al-ABTC/RGO@S 复合电极的长周期循环性能，在大倍率 2 C 下对其进行长循环性能测试，结果如图 9 所示。在高倍率的测试下，以 Al-ABTC/RGO@S 复合材料作为锂硫电池正极的首次放电比容量为 714.7 mAh·g⁻¹，经过 300 次的长循环后比容量保持在 331 mAh·g⁻¹，平均库伦效率为 98.8%。能够在 2 C 的高倍率下长循环 300 次，这得益于 Al-ABTC 高的比表面积，多孔结构，和 RGO 导电性的双重作用。其高的比表面积和丰富的孔道不仅可提供更多的活性位点还能缓解充放电过程中的体积膨胀，再结合 RGO 的包覆提高了整个材料的导电性，进一步加快多硫化锂的化学反应，从而减弱了多硫化物的溶解，提高了电池的长循环性能。

图 10 为 Al-ABTC@S 和 Al-ABTC/RGO@S 正极材料的电化学阻抗谱测试图(EIS)。由图可知，EIS 由高频区域的半圆和低频区域的斜线组成。其中高频区

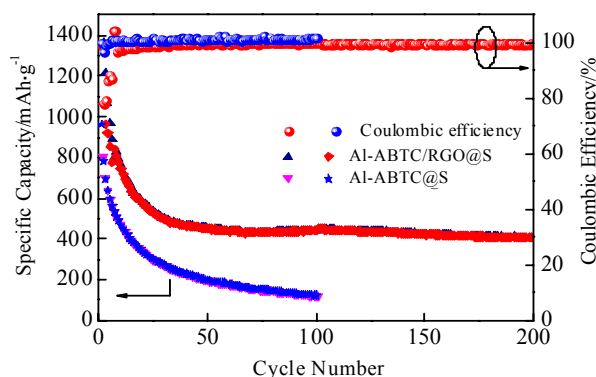


图 7 Al-ABTC@S 和 Al-ABTC/RGO@S 正极材料在 0.2 C 下的循环稳定性和库伦效率

Fig.7 Cycling stability and Coulombic efficiency of the Al-ABTC@S and Al-ABTC/RGO@S cathodes at 0.2 C

表 1 Al-ABTC/RGO@S 复合材料与其他 MOFs 复合材料作为锂硫电池正极的循环性能比较

Table 1 Comparison of cycle performance of Al-ABTC/RGO@S composites and other MOFs composites as cathodes of lithium-sulfur batteries

MOFs	Sample	Specific discharge capacity/mAh·g ⁻¹	Rate/C	Cycle number	Reversible specific capacity/mAh·g ⁻¹	Refs.
Al-MOF	CNT@PC/S	698.7	0.5	100	424	[26]
MIL-101(Cr)	MIL-101(Cr)@rGO/S	980	0.2	50	650	[18]
ZIF-67	ZIF-67-S-PPy	1092.5	0.1	200	353.6	[22]
ZIF-8	MWNT@ZIF-S	1013 (0.05 C)	0.1	25	380	[27]
MOF-5	MWCNT@MOF-5/S	874	0.5	50	272	[28]
ZIF-8	GS-S/C _{ZIF8-D}	1171	0.1	120	561	[29]
Al-ABTC	Al-ABTC/RGO@S	1345.3	0.2	200	406	This work
		714.7	2	100	521	

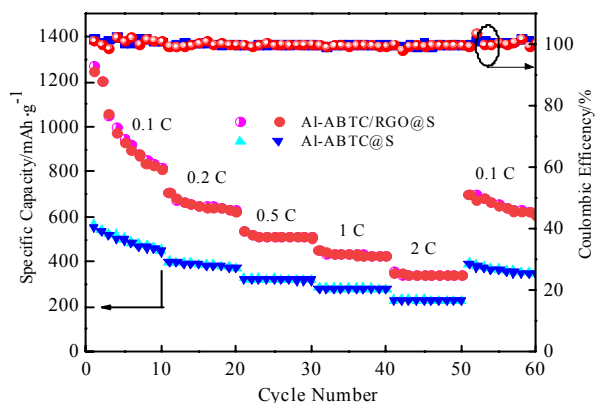


图 8 不同倍率下 Al-ABTC@S 和 Al-ABTC/RGO@S 正极材料的倍率性能

Fig.8 Rate performances of Al-ABTC@S and Al-ABTC/RGO@S cathodes under various rates

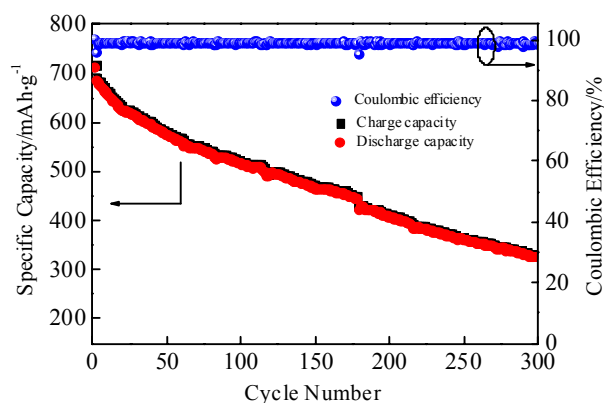


图 9 Al-ABTC/RGO@S 正极材料在 2 C 下的长循环性能和库伦效率

Fig.9 Long cycling performance and Coulombic efficiency of the Al-ABTC/RGO@S cathode at 2 C

域的半圆与电荷转移电阻 R_{ct} 有关, 低频区域的斜线与离子的扩散电阻有关。由图 10a 可以看出, 电池在循环前, 以 Al-ABTC/RGO@S 为正极的电荷转移电阻为 88Ω , 以 Al-ABTC@S 为正极的电荷转移电阻为 189Ω 。说明通过 RGO 的包覆使得 Al-ABTC/RGO@S 复合材料的导电性得到提高, 从而弥补了金属有机框

架 Al-ABTC 导电性差的问题。图 10b 还测试了以 Al-ABTC/RGO@S 复合材料为正极的电池在循环过程中 50 次, 100 次循环后的阻抗谱。其中, 该复合材料在经过 50 次循环后 R_{ct} 降为 45Ω , 经过 100 次循环后 R_{ct} 继续降为 34Ω 。这说明经循环后, 由于电池内活性物质重新分布使得电池传输阻抗大幅度降低。

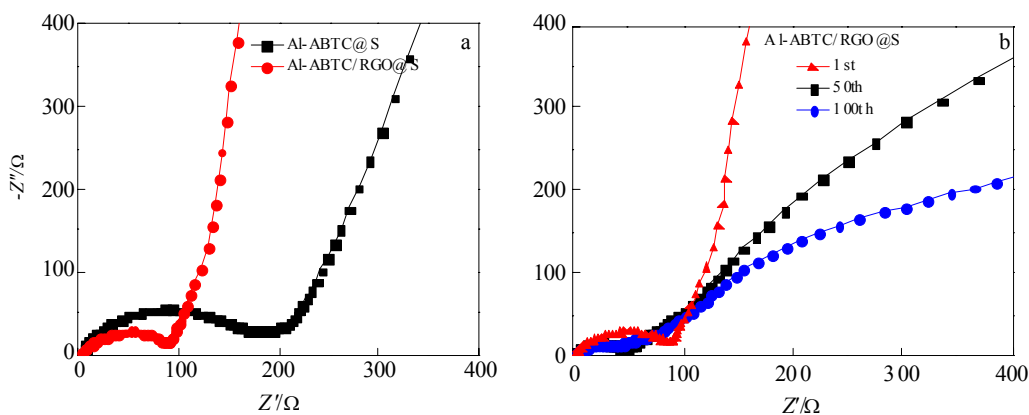


图 10 循环前 Al-ABTC@S 和 Al-ABTC/RGO@S 正极的 EIS 谱; Al-ABTC/RGO@S 正极在不同循环下的 EIS 谱

Fig.10 Electrochemical impedance spectra of the Al-ABTC@S and Al-ABTC/RGO@S cathodes before cycling (a); EIS spectra of the Al-ABTC/RGO@S cathode at different cycles (b)

3 结 论

1) 通过溶剂热法可以制备 Al 基 MOFs 材料 Al-ABTC, 然后通过静电吸附的作用将 GO 包覆在 Al-ABTC 的表面, 最后通过载硫得到 Al-ABTC/RGO@S 复合电极用于锂硫电池正极材料。

2) Al-ABTC/RGO@S 复合电极在 0.2 C 倍率下, 首次放电比容量达到 $1345.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 200 次的

循环以后比容量还能保持在 $406.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均库伦效率高达 99.1%, 远远高于采用 Al-ABTC@S 电极的锂硫电池的性能。

3) 该复合电极在 2 C 倍率下, 首次放电比容量为 $714.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 300 次的长循环后容量仍保持在 $331 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均库伦效率高达 98.8%。

4) Al-ABTC/RGO@S 复合电极具有优异的性能得益于丰富孔道和大比表面积的 Al-ABTC 能很好地

固硫。当 RGO 包覆 Al-ABTC 时, 提高了该材料的导电性, 二者的协同作用进一步减轻了穿梭效应, 同时使得活性物质硫不易流失, 从而提高了电池的比容量和循环性能。

参考文献 References

- [1] Wu Junfeng, Ding Siyu, Ye Shihai *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2020, 42: 27
- [2] Fu Xuewei, Dunne Francis, Chen Min *et al.* *Nanoscale*[J], 2020, 12(9): 5483
- [3] Evers Scott, Nazar Linda F. *Accounts of Chemical Research*[J], 2013, 46(5): 1135
- [4] Yin Yaxia, Xin Sen, Guo Yuguo *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52: 13 186
- [5] Zhang Zewen, Peng Hongjie, Zhao Meng *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(38): 1 707 536
- [6] Su Wenxiao, Feng Wangjun, Wang Shejun *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2019, 23(7): 2097
- [7] Shi Jiale, Tang Cheng, Huang Jiaqi *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2018, 27(1): 167
- [8] Dai Chunlong, Lim Jin Myoung, Wang Minqiang *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(14): 1 704 443
- [9] Zheng Wei(郑伟), Hu Xinguo(胡信国), Zhang Cuifen(张翠芬). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(8): 1223
- [10] Cai Junjie, Wu Chun, Zhu Ying *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2017, 341: 165
- [11] Chung Shengheng, Manthiram Arumugam. *Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2014, 5(11): 1978
- [12] Fan Lishuang, Wu Hexian, Wu Xian *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2019, 295: 444
- [13] Zhang Hui, Zhao Wenqi, Wu Yizeng *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(15): 9195
- [14] Capková D, Almáši M, Kazda T *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2020, 354: 136 640
- [15] Walle Maru Dessie, Zhang Mengyuan, Zeng Ke *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 497: 143 773
- [16] Liu Bingqian, Thoi V Sara. *Chemistry of Materials*[J], 2020, 32(19): 8450
- [17] Jiang Haoqing, Liu Xiaochen, Wu Yushan *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2018, 130(15): 3980
- [18] Bao Weizhai, Zhang Zhian, Qu Yaohui *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 582: 334
- [19] Belmabkhout Y, Pillai R, Alezi D *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(7): 3293
- [20] Liu Yongzhi(刘勇志), Wang Yong(王勇), Wang Congwei(王聪伟) *et al.* *New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2020, 35(1): 1
- [21] Hou Yaping, Mao Hongzhi, Xu Liqiang. *Nano Research*[J], 2017, 10(1): 344
- [22] Pang Huan, Geng Pengbiao, Cao Shuai *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(33): 19 465
- [23] Ji Liwen, Rao Mumin, Zheng Haimei *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(46): 18 522
- [24] Wang Nannan, Wang Jun, Zhao Jingjuan *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 851: 156 832
- [25] Zhao Hang(赵航), Xiao Jianrong(肖剑荣), Jiang Haoyu(蒋皓宇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 928
- [26] Zhang Lei, Senthil Raja Arumugam, Pan Junqing *et al.* *Ionics*[J], 2019, 25(10): 4761
- [27] Yue Yanfeng, Guo Bingkun, Qiao Zhen'an *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2014, 198: 139
- [28] Bao Weizhai, Zhang Zhian, Zhou Chengkun *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 248: 570
- [29] Chen Renjie, Zhao Teng, Tian Tian *et al.* *APL Materials*[J], 2014, 2(12): 124 109

Preparation and Electrochemical Performance of Al-ABTC/RGO@S as Cathode Material for Lithium-Sulfur Battery

Wang Xin, Wang Juan, Liu Jinsong

(Shaanxi Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology, School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: A high specific surface area Al-based metal organic frameworks (MOFs) material Al-ABTC was prepared by hydrothermal synthesis. Then the Al-ABTC and graphene oxide (GO) were compounded by electrostatic adsorption method, and sulfur was loaded to obtain Al-ABTC/RGO@S composite material for lithium-sulfur battery. The crystal structure of Al-ABTC was analyzed by X-ray diffraction (XRD), the octahedral morphology of Al-ABTC, Al-ABTC/GO and Al-ABTC/RGO@S was characterized by scanning electron microscope (SEM), and the electrochemical performance of the material was tested by constant current charge and discharge. The results show that the initial specific discharge capacity of the Al-ABTC/RGO@S composite electrode reaches 1345.3 mAh·g⁻¹ at 0.2 C, and then the specific capacity decays to 406.4 mAh·g⁻¹ after 200 cycles, and the average coulombic efficiency is 99.1%. In addition, even at 2 C, an initial reversible specific capacity of 714.7 mAh·g⁻¹ is received and a specific capacity of 331 mAh·g⁻¹ after 300 cycles is retained, showing an excellent long-term cycling performance.

Key words: lithium-sulfur battery; metal organic frameworks; reduced graphene oxide; cathode material

Corresponding author: Wang Juan, Ph. D., Professor, School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: juanwang618@126.com