



天然生物质碳在锂硫电池正极材料中应用的研究进展

刘文慧^{1,2}, 刘美佳^{1,2,3}, 郭成¹, 王守娟^{1,2}, 李勇³, 孔凡功^{1,2}

1. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 济南 250353;
2. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 制浆造纸科学与技术教育部重点实验室, 济南 250353;
3. 山东省科学院 新材料研究所, 济南 250014)

摘要: 锂硫电池具有较高的理论比容量(1675 mA·h/g)和能量密度(2600 W·h/kg), 被认为是最具发展前景的高能量密度储能电池系统之一。然而该体系还有一些问题尚未解决, 如活性物质硫的导电率过低、多硫化物溶于电解液造成的穿梭效应和活性物质损失以及脱/嵌锂过程中发生的体积膨胀等, 会导致电池库伦效率低、循环性能差和容量衰减快, 严重阻碍锂硫电池的商业化应用。近年来, 天然生物质碳材料因高导电性、大比表面积、异质元素掺杂、价格低廉等优势, 作为包覆硫基体广泛应用于锂硫电池正极材料中, 可极大地提高硫的利用率, 抑制穿梭效应。本文系统总结了不同来源天然生物质碳材料的合成、优化以及作为硫载体的应用进展, 并对其未来的发展前景做出展望。

关键词: 生物质; 碳材料; 锂硫电池; 正极材料; 多孔结构

文章编号: 1004-0609(2022)-10-3096-15

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

引文格式: 刘文慧, 刘美佳, 郭成, 等. 天然生物质碳在锂硫电池正极材料中应用的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 3096-3110. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42140

LIU Wen-hui, LIU Mei-jia, GUO Cheng, et al. Research progresses on natural biomass-derived carbon applied in cathode materials for lithium sulfur batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 3096-3110. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42140

随着化石燃料的不断消耗和日益严重的环境污染, 开发可持续、环境友好、高能量密度的电能存储系统已成为国内外的研究热点^[1-5]。与目前商业化应用广泛的钴酸锂(LiCoO₂)、锰酸锂(LiMn₂O₄)、镍钴锰三元电极材料(LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂)、磷酸铁锂(LiFePO₄)等电池相比^[6-9], 以单质硫为正极, 金属锂为负极的锂硫电池具有较高的理论比容量(1675 mA·h/g)和能量密度(2600 W·h/kg), 而且硫在

地球上的储量丰富、价格低廉、对环境友好, 有望成为下一代理想的高能量密度电池。然而在商业化应用之前, 锂硫电池的发展受到很多方面因素的制约, 如硫和放电产物Li₂S的电子绝缘性增加电池内阻; 多硫化物在有机醚类电解液中的高溶解性造成“穿梭效应”, 极大地降低电池的库伦效率; 正极材料发生形态变化使电池体积膨胀, 造成容量衰减等^[10-13]。为此, 人们在复合正极材料设计、功能隔

基金项目: 科教产融合科技创新工程项目青年博士合作基金资助项目(2019BSHZ0015); 国家自然科学基金资助项目(31971605); 山东省科教产融合创新试点工程项目(2020KJC-ZD06)

收稿日期: 2021-08-03; **修订日期:** 2021-09-13

通信作者: 刘美佳, 讲师, 博士; 电话: 13777899716; E-mail: lmj84899434@163.com

孔凡功, 教授, 博士; 电话: 15963130528; E-mail: kfgwsj1566@163.com

膜、负极保护、新型有机电解液等方面做出许多努力^[14-17]。

碳材料因具有高比表面积、多孔结构、可控的形貌等优点备受关注^[18-20]。2009年, NAZAR等^[21]通过将熔融硫浸灌到有序介孔碳材料CMK-3中, 研发出一种高容量硫正极材料。自此之后, 以碳材料为硫载体在锂硫电池领域应用的研究得到迅速发展。基于天然生物质衍生碳具有导电性优良、孔隙丰富、比表面积大、成本低且可再生等优势, 研究者致力于合理设计碳材料, 调控其结构, 达到硫分散均匀、对多硫化物吸附能力强、提高电池可逆容量等要求^[22-24]。本文系统地综述了天然生物质衍生碳的合成及其在锂硫电池正极材料中的应用和进展, 并对未来发展所面临的挑战与前景进行展望。

1 天然生物质衍生碳材料的合成和应用

目前, 天然生物质衍生碳材料在锂硫电池体系中应用广泛, 尤其是在正极材料方面。天然生物质

衍生碳材料具有高导电性、丰富的多孔结构、高比表面积及自身元素掺杂等优势, 表现出优异的储硫和固硫能力。鉴于此, 本文将根据材料来源的不同分类介绍天然生物质衍生碳的合成及其在锂硫电池正极材料方面的应用。

1.1 动物类衍生材料

动物类衍生材料是天然生物质碳材料的主要来源之一, 资源丰富, 种类繁多。在取材方面, 多选用生产加工完成品后剩余的废弃材料。通过合理的利用可以制得性能优异的碳材料, 同时, 也将减少诸多工业生产中动物类衍生材料的资源浪费。

甲壳素是一种从虾蟹等甲壳类生物中提取出来的生物聚合物, 是地球上存量极为丰富的一种的动物纤维素。近年来, 越来越多的研究者将这种成本低且可再生的天然生物聚合物作为前体, 生产富碳材料应用于水污染环境修复、生物医学以及电池储能等领域^[25-27]。MAGNACCA等^[28]对甲壳素进行不同温度的热处理, 以碳硫比为2:3的质量比例设计复合正极材料。如图1所示, 复合正极材料经

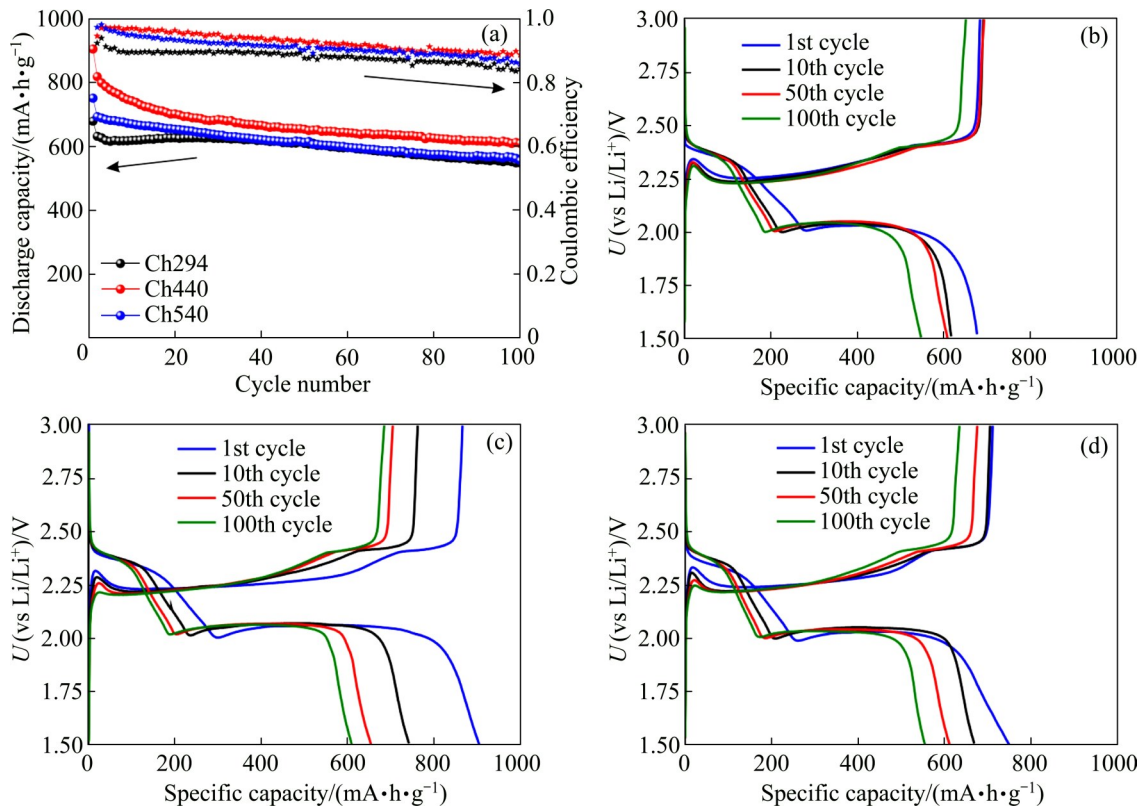


图1 甲壳素衍生物炭为主体材料的锂硫电池^[28]

Fig. 1 Li-S battery with chitin-derived biochar carbon as host material^[28]: (a) Discharge cycling properties at 0.1C; (b) Galvanostatic curves, Ch294; (c) Galvanostatic curves, Ch440; (d) Galvanostatic curves, Ch540

294 °C处理过的电池极化程度偏高且初始放电容量较低(679 mA·h/g), 但具有良好的循环稳定性, 50圈循环过后容量达到609 mA·h/g, 100圈之后仍能保持在548 mA·h/g; 而复合正极材料经过440 °C和540 °C处理的电池则具有较低的极化率和较高的初始放电容量(905 mA·h/g和751 mA·h/g), 库伦效率高达90%和89%。这是由于甲壳素在热解过程中, 氮元素会优先形成吡啶、吡咯等氮杂环, 随后作为挥发物释放, 造成氮损失, 而在温和的条件下进行热解, 可更大程度地保留氮元素, 有效吸附多硫化物。WU等^[29]又通过在甲壳素中添加少量石墨烯和g-C₃N₄制备得到一种由二维超薄石墨烯片相互连接而成的三维网状结构。由于高导电性石墨烯和对多硫化物有强吸附能力的g-C₃N₄的结合, 材料的导电性能得到极大提高。与MAGNACCA等^[28]所制备的碳材料相比, 此种材料的合成相对复杂, 但表现出良好的倍率和循环性能, 具有相当高的库仑效率(≈100%), 即使在0.5C的倍率下连续充放电

500次, 仍能保持1130 mA·h/g的高可逆容量, 单圈衰减率低至0.022%。牛骨是一种天然的生物陶瓷复合材料, 因其独特的有机-无机结构, 引起研究者的广泛关注。ZHANG等^[30]对牛骨进行简单的碳化和活化得到细胞分级多孔碳(CHPC), 然后进行二硫化钴改性, 合成的复合材料(CHPC/CoS₂)可负载丰富的硫并对多硫化物产生物理限制和化学截留双重效果(见图2)。设计的电极在0.2C时具有1230.9 mA·h/g的高初始容量, 经过250次循环后, 仍具有1048.6 mA·h/g的容量。这是由于牛骨细胞分级多孔碳不仅为硫提供足够的容纳空间, 而且嵌入的钴酸盐可化学固定多硫化物, 进而抑制穿梭效应。

蚕茧是一种天然的生物聚合物, 蚕蛹通过类似静电纺丝的过程, 在其自身表面纺出微纤维形成茧。研究发现, 蚕茧中含有大量氮原子(16.2%, 质量分数), 氮原子对多硫化物有极强的吸附作用, 可抑制穿梭效应, 提高电化学性能^[31]。如图3所

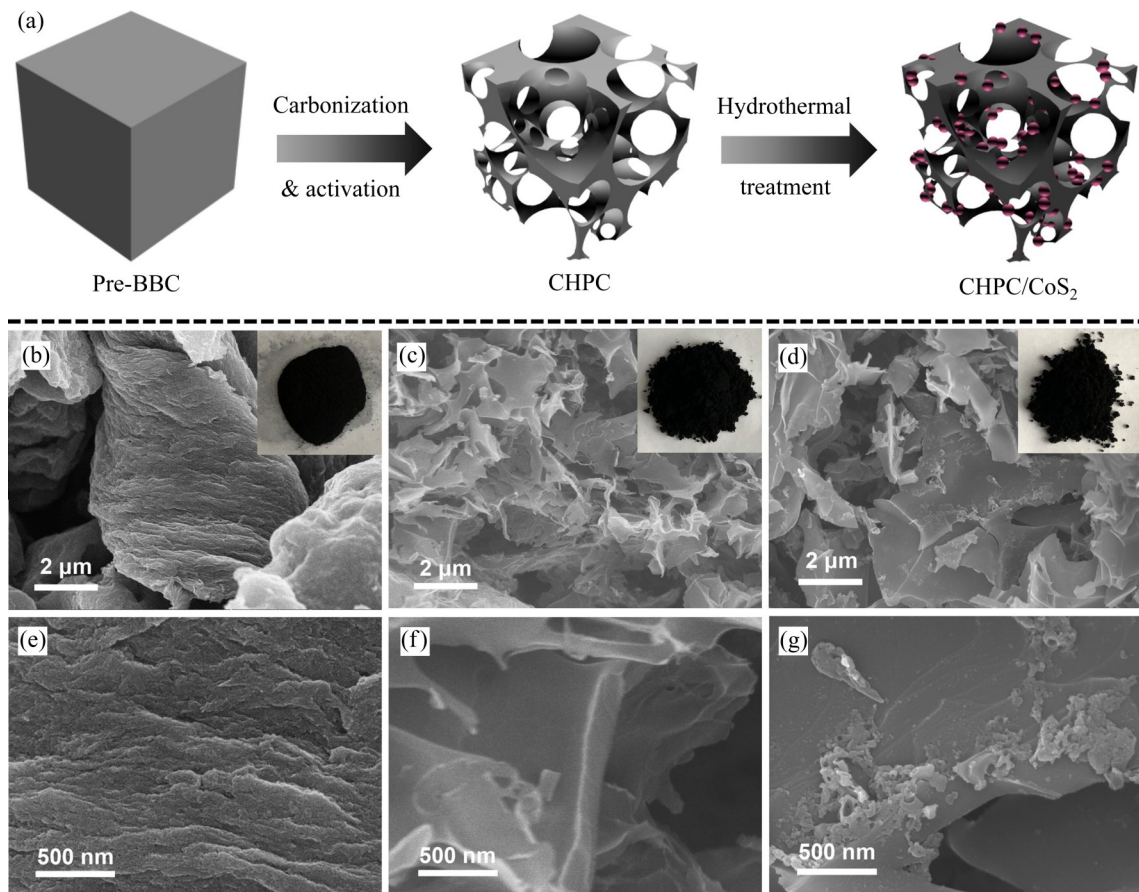


图2 CHPC/CoS₂复合材料制备工艺示意图以及BBC、CHPC和CHPC/CoS₂的SEM像^[30]

Fig. 2 Schematic diagram of preparation process for CHPC/CoS₂ composite(a) and SEM images of BBC((b), (e)), CHPC ((c), (f)) and CHPC/CoS₂((d), (g)) (Insets in panels (b)–(d) show corresponding photographs)^[30]

示, ZHANG等^[32]对蚕茧进行350℃预碳化, 再与KOH以一定质量比混合研磨均匀, 然后经900℃高温碳化, 获得的碳材料含有1.5%(质量分数)的氮原子。此外, 该碳材料具有较高的电子导电性和较大的孔体积, 可以较好地包覆硫以提高硫的利用率。其中硫含量为48%(质量分数)的复合正极材料在0.5C的倍率下显示出高达1443 mA·h/g初始容量, 进行80次充放电后, 容量可保持在804 mA·h/g。该碳材料内部仍具有足够的孔隙, 为正极的体积膨胀提供空间, 表现出最佳的循环性能。HAN等^[33]利用海蜇作为生物质前驱体, 研究出一种三维结构的氮磷共掺活性碳材料(NPAC)。通过对原料进行碳化和活化后, 得到微孔和中孔并存的多孔碳材料, 在1C的倍率下循环300次后, 其库伦效率仍接近100%, 容量保持在517 mA·h/g, 单圈衰减率仅为0.103%, 循环性能优异。NPAC具有超高的比表面积(2307 m²/g), 其多孔结构不仅保证硫的最大储存, 而且通过物理吸附抑制多硫化物的溶解。同时, 自身的氮磷元素掺杂为与多硫化物的结合提供了大量化学吸附位点, 在物理/化学吸附的协同作用下, S/NPAC表现出优异的电化学性能。

1.2 植物类衍生材料

地球上的植物资源种类丰富, 是生物质材料的主要来源之一。由于部分植物类衍生材料本身的空隙并不发达, 故常在制备过程中添加活化剂, 如KOH、HF、ZnCl₂、H₃PO₄等, 对材料进行活化造

孔, 以期对其形貌进行合理调控^[34-38]。除此之外, 还有许多研究者直接使用造孔剂甚至一些特殊方式对材料进行造孔, 如瞬时膨化法^[39]。植物类衍生材料的独特微观结构以及来源广泛的天然优势, 使其在电池材料的应用中大放异彩。

竹子具有独特的三维微纹理结构, 经过碳化后更是具备多层次和丰富的孔结构^[40]。在此基础上, GU等^[41]以竹子为原材料, 将其作为硫载体, 合成微孔竹碳硫(BC/S)正极材料(见图4)。通过对不同硫含量的复合材料进行分析, 发现当硫含量为50%(质量分数)时, 在160 mA/g的低放电速率下, 电池可保持较高的初始放电容量(1295 mA·h/g), 而在800 mA/g的高放电速率下, 经过150次循环后, 容量仍可保持在550 mA·h/g。在正极材料制备过程中不仅去除了对锂硫电池有害的杂质, 而且还发生碳骨架的腐蚀, 形成多孔网状结构, 获得高比表面积和孔容, 提供更多活性位点, 减少活性物质损失。ZHONG等^[39]合理设计了一种多孔碳材料, 即通过在大米中添加金属造孔剂, 再将其瞬时膨化, 获得高孔隙率(85.1%)、高导电率($\approx 7.2 \times 10^4$ S/m)和高比表面积(1492.2 m²/g)的膨化大米衍生碳(PRC)。如图5所示, 该碳材料呈现出由二次碳片相互连通形成的三维多孔蜂窝状结构, 具有很强的物理约束, 可以使硫均匀分布; 同时, 镍纳米粒子的嵌入提供了短的离子扩散通道, 减弱扩散阻力, 并且引入的金属/金属氧化物(Ni/NiO)对多硫化物有强烈的化学吸附作用, 可降低硫的无效损失。由此设计的PRC/

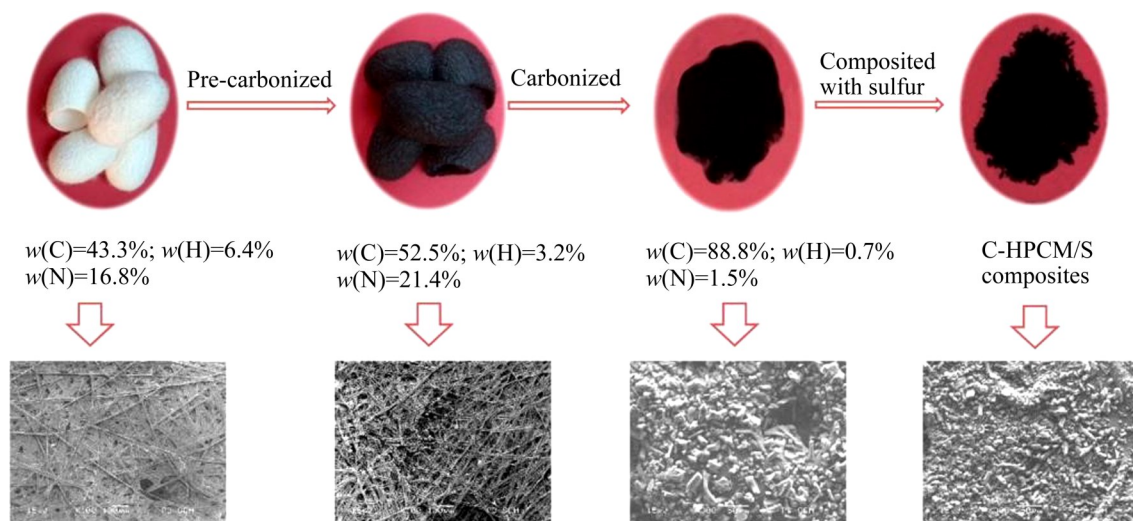


图3 C-HPCM/S复合材料制备工艺示意图^[32]

Fig. 3 Schematic diagram of preparation process for C-HPCM/S composites^[32]

Ni/S复合电极表现出极佳的电化学性能,当倍率为0.2C时,容量高达1257.2 mA·h/g,500次循环后依旧可保持821 mA·h/g的容量。

考虑到用竹子和大米这类材料做前驱体,会产生一定的经济成本和环境问题,研究者便将目光转向一些人为废弃物,如柚子皮、香蕉皮、椰子壳等非食用性部分,将其用于制备多孔碳皆获得显著成效^[42-43]。ZHANG等^[44]利用柚子皮制备了一种呈三维结构的高孔隙率活性炭泡沫(ACF),得到含硫60%(质量分数)的S/ACF复合材料。该复合材料初

始放电容量为1258 mA·h/g,在0.2C倍率下充放电100次可保持750 mA·h/g的高比容量,库伦效率为96%;其在2C倍率下放电容量超过700 mA·h/g,当倍率恢复到0.2C时,放电容量可维持在880 mA·h/g,显示出良好的倍率性能。S/ACF复合电极的优异性能归因于介孔/微孔和三维连接结构的协同效应:微孔提供高表面积和孔体积作为保留多硫化物的储层,从而抑制穿梭效应;介孔为锂离子提供传输路径;三维连接网络结构不使用任何黏合剂,有助于传输电子。因此,电池可以在不影响电池容量的情

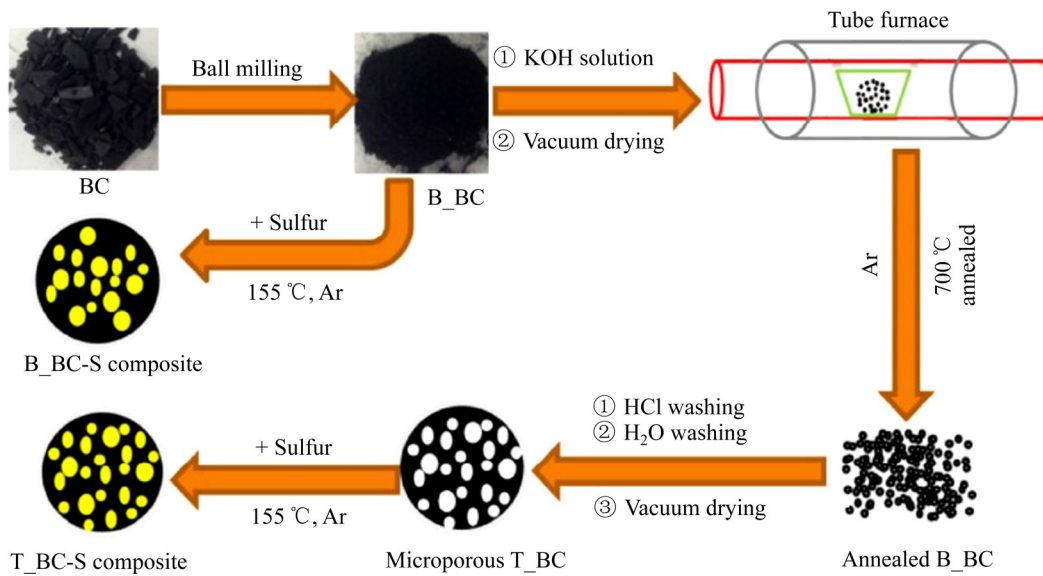


图4 T_BC-S和B_BC-S复合材料的制备过程示意图^[41]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation process of T_BC-S and B_BC-S composites^[41]

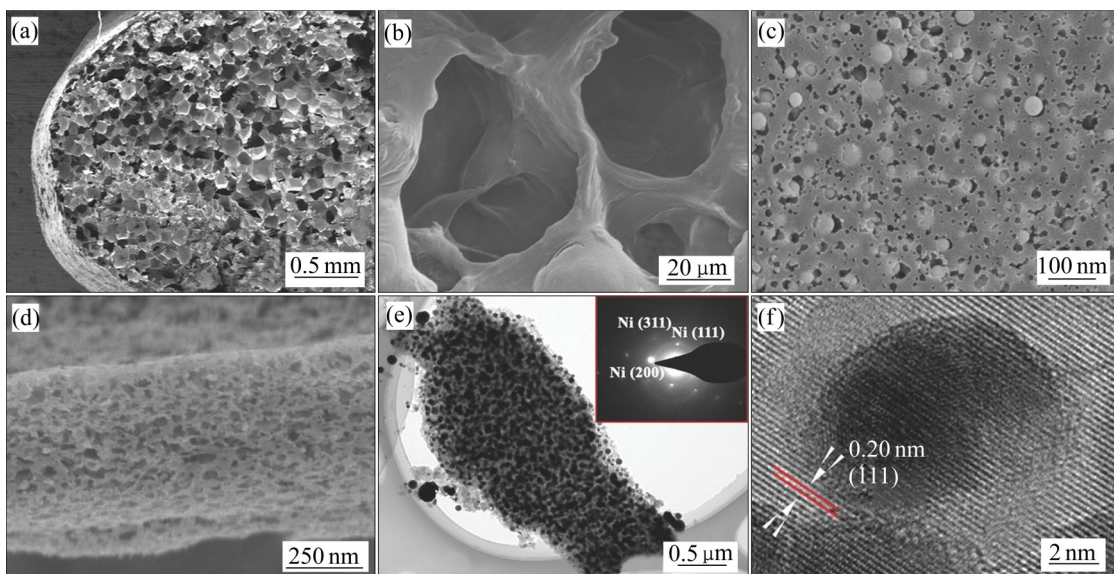


图5 PRC/Ni的SEM像和TEM像以及高分辨率TEM像^[39]

Fig. 5 SEM images ((a)-(d)) and TEM image ((e), (f)) (inset is SAED pattern) and high-resolution TEM image (f) of PRC/Ni^[39]

况下以较高倍率进行放电和充电。XIAO等^[45]同样选用柚子皮为前驱体,不同的是,在柚子皮中添加尿素,采用水热合成法与KOH混合均匀后再进行煅烧,获得的多孔碳材料(PCKH)比表面积为1348 mA·h/g,孔体积为0.9123 m³/g。尿素的掺杂可保证前驱体具备充足氮源,以提供更多的反应活性位点;水热活化可实现碳与KOH充分接触,从而形成更加丰富均匀的多孔结构。组装成电池后,0.1C倍率下的初始容量高达1534.6 mA·h/g,在0.2C倍率下循环300次后,比容量由1188.6 mA·h/g降到717.5 mA·h/g,表现出优异的循环寿命。SUN等^[46]以废弃荔枝壳为原料,制备出一种具有较窄孔径(0.5~2.0 nm)的新型介孔碳材料(MCMs)。MCMs/S复合正极材料具有1667 mA·h/g的高初始放电容量,并且经过300 °C处理的MCMs/S复合材料比未处理的材料更加稳定,在0.5C倍率下循环200次,容量仍可保持在612 mA·h/g。MCMs是一种应用于锂硫电池正极的优良载硫基体,具有独特的介孔结构和高导电性,可极大地提高硫的利用率,抑制多硫化物在电解液中的溶解。XUE等^[47]将榴莲壳碳化并用KOH活化,合成分级多孔碳材料(DPC),然后将硫封装于其中,得到DPC/S作为正极材料。经过多次实验,发现活化温度和碱/碳比亦是决定电池电化学性能的关键因素。当活化温度为900 °C,KOH和榴莲壳碳的质量比(碱碳比)为4时,DPC的孔体积为1.6 cm³/g,孔径分布范围为0.5~20 nm,其性能均优于在其他温度和碱碳比条件下合成的材料;该正极材料在0.5C倍率下循环100次后,放电容量可达到604 mA·h/g。在该项工作中,活化温度以及活化剂与碳材料比例的合理设计为其他研究者提供了一种新的研究思路。

1.3 真菌类衍生材料

真菌是一种具有细胞核的、产孢繁殖的、无叶绿体的真核生物,包含霉菌、酵母菌、蕈菌以及其他人类所熟知的菌菇类。真菌与动植物均有部分相似特征,但真菌自成一界,是一个独立的生物类群。大部分真菌体型细小,易随着空气、水等自然条件和生物的扩散而扩散,在空气、土壤、水中、极寒以及极热地带,到处都有它们的踪迹。

霉菌在我们的生活中无处不在,条件适宜便可迅速大量繁殖。霉菌污染对我国粮食安全具有极大

威胁,霉变的粮食不可再食且带有毒性,最终只能丢弃填埋,造成粮食储备减少和经济损失。而近几年来,研究人员把有害霉菌变废为宝,将其应用在电池储能领域且取得不错成效。对于真菌类衍生材料,为得到合适孔径大小的硫载体,多采用造孔剂对其进行处理,合成电化学性能优异的锂硫电池正极复合材料。ZHONG等^[48]培育大量的米曲霉孢子,采用磷化镍(Ni₂P)金属纳米颗粒造孔法,研发出一种新型多孔米曲霉孢子碳(SC),获得性能非常优异的SC/Ni₂P复合碳材料(见图6)。在此基础上,复合正极材料显示出1347.5 mA·h/g的高初始容量,在0.1C倍率下,循环500次后容量保持在73.5%。多孔结构的物理阻挡和氮磷掺杂及Ni₂P产生的化学吸附效应使其表现出优异的循环性能。然而米曲霉的培养会受到原料的局限,ZHONG等^[49]又将注意力转移到木霉孢子碳(TSC),只要培养基中含有纤维素/木质素就可大量繁殖。通过“木霉生物反应器”和退火工艺,并利用碳化铌(NbC)纳米颗粒对其造孔,形成了TSC/NbC复合材料。复合正极在5C倍率下的容量可达到810 mA·h/g,以0.1C倍率循环500次后仍可保持937.9 mA·h/g的容量。由NbC纳米粒子和氮磷共掺杂的TSC构建的导电性硫主体,具有非常高的孔隙率和导电性,通过极强的物理吸附和化学吸附协同捕获可溶性多硫化物中间体,电池的倍率性能和循环寿命均得到极大提升。红细胞是氧运输的重要介质,受其启发,ZHOU等^[50]构建了一种仿生微电池,以具有类似红细胞双凹结构的黑曲霉为载体,利用TiO_{2-x}纳米粒子对黑曲霉衍生的双凹面空心碳(ADNC)进行修饰,负载硫后得到循环稳定性和倍率性能优异的仿生ADNC/TiO_{2-x}/S复合材料(见图7)。在0.5C倍率下循环500次后,比容量为995 mA·h/g。在2C和5C倍率下循环700次后,比容量可分别保持在720 mA·h/g和595 mA·h/g。将硫限制在空腔内,可缩短Li⁺扩散距离并提供更多表面位点,有助于多硫化物的稳定吸附和转化。同时,TiO_{2-x}纳米颗粒的氧缺陷能提高LiPSs的化学吸附能力,加快氧化还原反应。

众所周知,黑木耳也属于真菌的一种,与上述有害霉菌相比,其不仅无毒无害,并且营养丰富,是我国珍贵的药食兼用胶质真菌,近些年在电池储能领域也有广泛应用。GU等^[51]以木耳水凝胶为前驱体,在不添加任何活化剂的情况下,仅采用

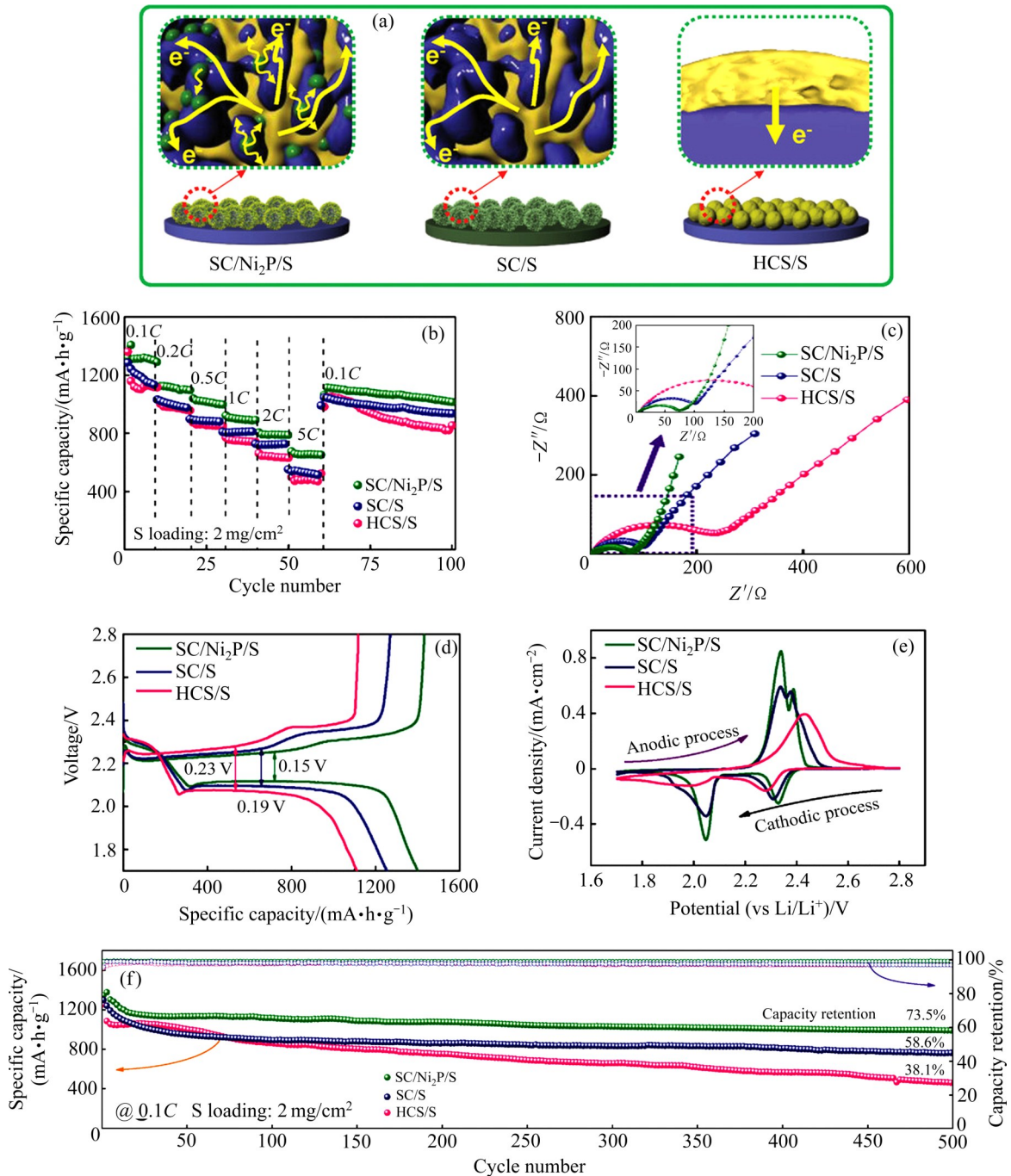


图6 SC/Ni₂P/S、SC/S和HCS/S电极的电化学表征^[48]

Fig. 6 Electrochemical characterization of SC/Ni₂P/S, SC/S and HCS/S electrodes^[48]: (a) Schematic diagram of images; (b) Rate performance; (c) Nyquist plots before cycling; (d) Charge/discharge profiles at 0.1C; (e) CV curves of 2nd cycle at scan rate of 0.1 mV/s and 1.7–2.8 V with sulfur loading about 2.0 mg/cm²; (f) Cycling performance

冷冻干燥和热解的方法成功合成氮掺杂三维多孔木耳碳(N-AC)。将其与硫复合制备的电极表现出极佳的循环和倍率性能,在0.2C倍率下循环100次后,初始容量和可逆容量可分别达到1104.4 mA·h/g和875 mA·h/g;在2C倍率下亦可获得620 mA·h/g的高可逆容量,当切换回0.2C的倍率后,

容量仍可保持在938 mA·h/g。这主要是由于N-AC具有良好的导电性、高孔隙率和氮元素掺杂,可使电子/离子快速转移,提高活性物质利用率,提供更多与多硫化物的化学结合位点以削弱穿梭效应,这些特点使其也成为一种理想的锂硫电池正极材料。

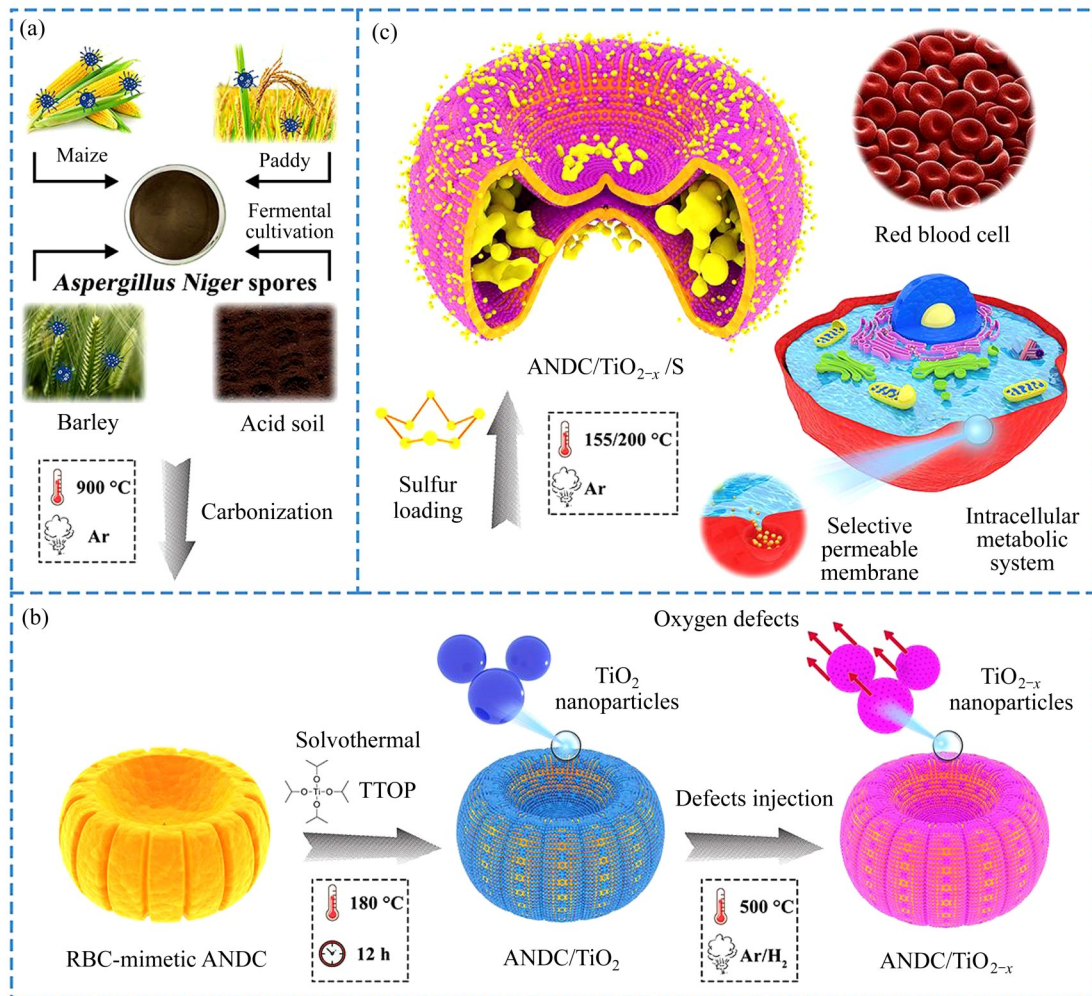


图 7 黑曲霉孢子的来源和发酵培育示意图、双凹面 ANDC/TiO_{2-x} 合成工艺示意图以及模拟红细胞和 ANDC/TiO_{2-x}/S 复合材料细胞膜的工作机理和红细胞图片^[50]

Fig. 7 Sources (digital photographs of moldy maize, paddy, barley, acid soil, etc.) (a), schematic diagram of synthetic process of biconcave ANDC/TiO_{2-x} (b) and RBC-mimetic ANDC/TiO_{2-x}/S composite, operation mechanism of cell membrane and digital photograph of RBC (c)^[50]

1.4 细菌类衍生材料

与真菌不同, 细菌全部都是由单细胞构成的原核生物, 结构简单, 个体更加微小, 通过细胞分裂而增殖。细菌广泛分布于水和土壤中, 或与其他生物共生, 同真菌一样, 对人类活动有一定影响。近年来, 在锂硫电池正极材料的研究中, 细菌类衍生材料逐渐出现在人们的视野中。

细菌纤维素(BC)是细菌在发酵过程中分泌的三维多孔网状纳米级生物高分子聚合物, 在湿润状态下以细菌纤维素水凝胶形式存在。BC是一种环境友好、可再生的材料, 并且在生物合成、预处理和化学修饰过程中可调节其形态结构。通过煅烧BC可获得结构和孔径可控的无机纳米粒子和纳米线结

构, 提供一种限制性环境确保各种纳米材料有效嵌入。LI等^[52]通过对细菌纤维素水凝胶进行冷冻干燥, 得到细菌纤维素气凝胶, 然后将其置于惰性气氛中热解, 制备出交联结构的碳纳米纤维气凝胶(CNFA), 它在对阴极电解液的吸收方面具有独特优势。为保持合理的电池容量和循环稳定性, 碳基体材料的载硫量普遍偏低, 而CNFA/S复合材料的载硫量为75%(质量分数); 在0.2C倍率下初始容量高达1360 mA·h/g, 循环200次后, 容量依旧能保持76%, 表现出优异的循环稳定性(见图8)。WU等^[53]为增强锂硫电池正极性能, 结合生物发酵和化学合成研制出一种仿生双极微胶囊, 具有TiO₂极性外壳和多孔碳非极性内芯的微反应器结构(见图9)。

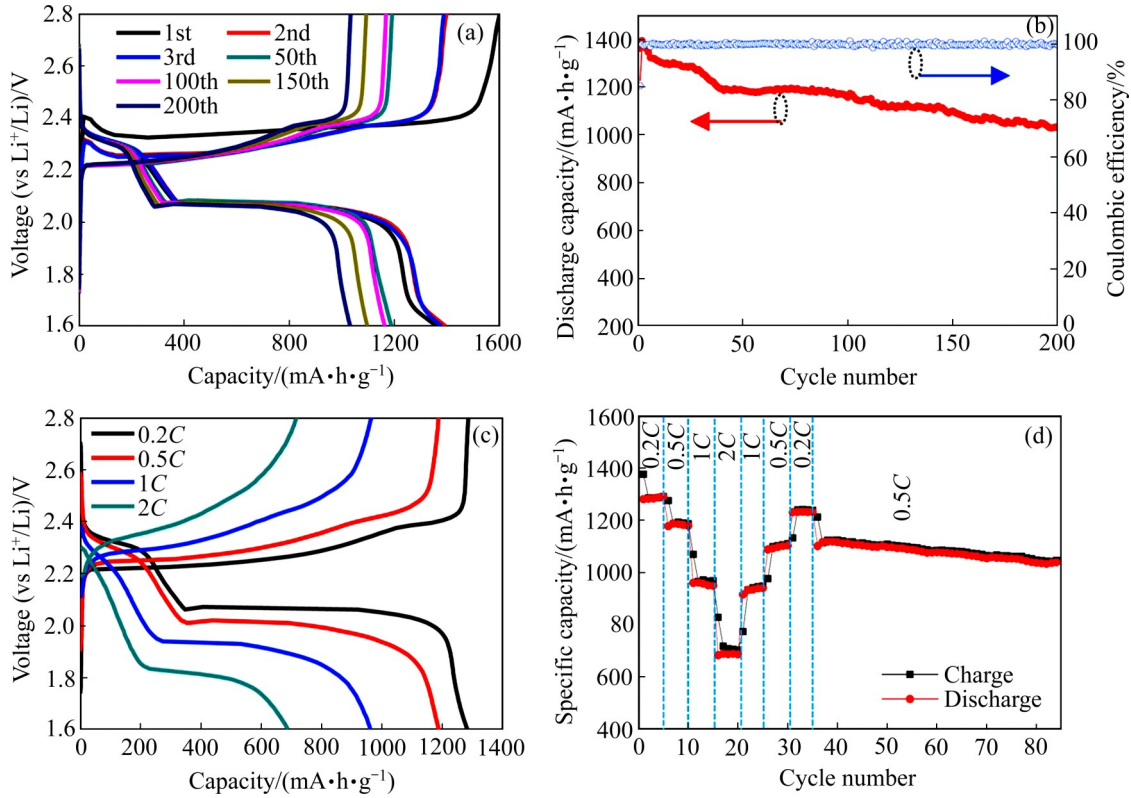


图8 0.2C倍率下电池的充放电曲线和循环性能以及0.2~2C倍率下电池的充放电曲线和倍率性能^[52]

Fig. 8 Charge-discharge profiles (a) and cycling performances (b) of cell at 0.2C and charge-discharge profiles (c) and rate performance (d) of cell at 0.2~2C^[52]

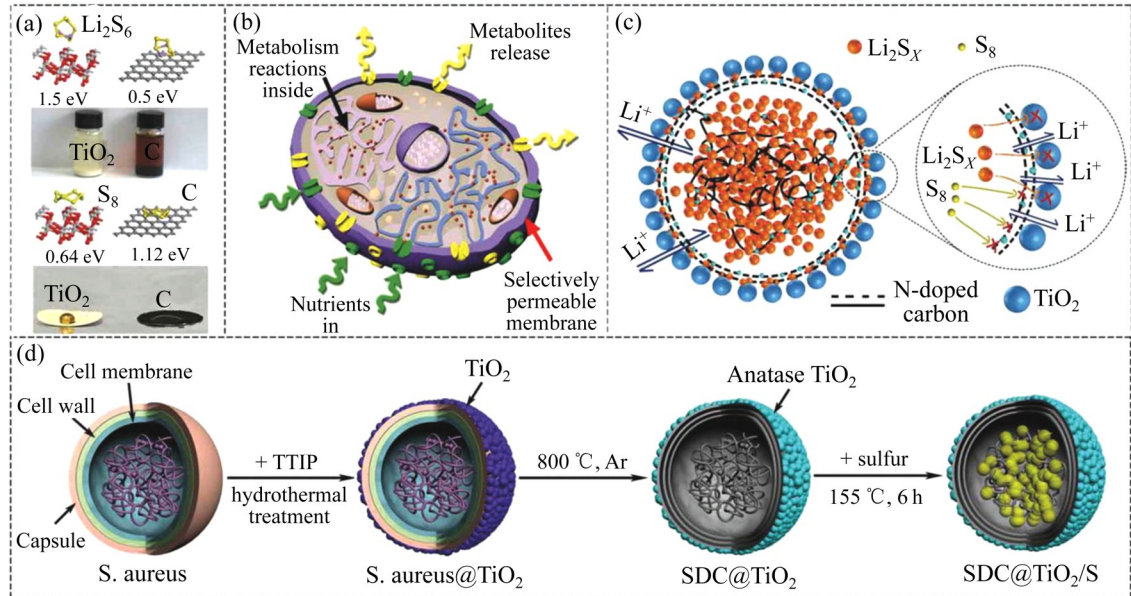


图9 金黄色葡萄球菌的仿生双极微胶囊在锂硫电池正极中的应用^[53]

Fig. 9 Application of bionic bipolar microcapsules of aureus in positive electrode of Li-S battery^[53]: (a) Binding energy calculation and interaction experiments between adsorbents (TiO₂ and carbon) and sulfur species (S₈ and Li₂S₆); (b) A cell example illustrating reactions and substances transport in biologic system; (c) Biomimetic microcapsules showing Li-ion transport and confine both sulfur and polysulfide through strong interactions; (d) Schematic illustration of synthetic procedure for biomimetic microcapsule confined sulfur cathodes

TiO₂ 前体包覆在金黄色葡萄球菌表面, 经过热解退火, 得到表面结晶 TiO₂ 的金黄色葡萄球菌衍生碳 (SDC/TiO₂)。采用熔融扩散法与硫混合制备得到复合材料 SDC/TiO₂/S, 在 0.1 A/g 时可提供 1202 mA·h/g 的比容量, 在 1.5 A/g 下经过 1500 次循环, 容量衰减率低至 0.016%。SDC/TiO₂ 的外壳可进行选择

性渗透, 在促使锂离子扩散的同时阻碍多硫化物迁移; 内部多孔碳芯丰富且可有效存储硫, 这种特殊的复合结构使电池获得较高的比容量和优良的循环稳定性。

表 1 总结了部分基于天然多孔生物质碳材料硫正极的电化学性能, 生物碳基硫正极都具有较高的

表 1 基于多孔生物碳的硫正极的电化学性能

Table 1 Electrochemical performances of sulfur cathodes based on porous biomass-derived carbon

Sample	Carbon precursor	Initial capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Cycling performance/ (mA·h·g ⁻¹)	Rate performance	Sulfur content/ %	Surface area of host/ (m ² ·g ⁻¹)	Coulombic efficiency/ %
CH440/S ^[28]	Chitin	905	610 (100th)	0.1C	60	338	90
SC/Ni ₂ P/S ^[48]	Aspergillus oryzae	1347.5	990.3 (500th)	0.1C	72.8	481.6	99
TSC/S ^[49]	Trichoderma spore	1282.9	1043 (500th)	0.1C	66.02	-	99
PCKH/S ^[45]	Pomelo peel	1188.6	717.5 (300th)	0.2C	53.8	1348	≥98
ACF/S ^[44]	Pomelo peel	1258	750 (100th)	0.2C	60	1533	96
PRC/Ni/S ^[39]	Popcorn	1257.2	821 (500th)	0.2C	76.1	1492.2	≥99
N-AC/S ^[51]	Agaric	1104.4	875 (100th)	0.2C	60	1568.2	99.5
CNFA/S ^[52]	Bacterial cellulose aerogel	1360	1033.6 (200th)	0.2C	75	610	99
CHPC/CoS ₂ /S ^[30]	Bovine bone	1230.9	1048.6 (250th)	0.2C	75.8	-	≥98
MCMs/S ^[46]	Litchi shell	1520	449 (200th)	0.5C	50	1438	-
DPC/S ^[47]	Durian shell	895.2	604 (100th)	0.5C	61.9	2816	99.3
C-HPCM/S ^[32]	Silk cocoon	1443	804 (80th)	0.5C	48.4	3243	≥92
ANDC/TiO _{2-x} /S ^[50]	Aspergillus niger	1261	995 (500th)	0.5C	74.1	-	99
C-NC/GN/g-C ₃ N ₄ /S ^[29]	Chitin	1270	1130 (500th)	0.5C	78.1	341.9	100
NPAC/S ^[33]	Jellyfish umbrellas	-	517 (300th)	1C	72	2307	100
T-BC/S ^[41]	Bamboo	1295	550 (150th)	-	50	791.8	≥95
SDC/TiO ₂ /S ^[53]	Staphylococcus aureus	1000	569 (1500th)	-	74	131.4	99.5

初始容量(不低于 $1000 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)。除了采用多种实验方法处理生物碳前驱体,研究者还在多孔生物碳的基础上,进行金属颗粒造孔、极性金属氧化物和硫化物修饰等,如 PRC/Ni/S、ANDC/TiO_{2-x}/S。PRC/Ni/S复合电极在 $0.2C$ 倍率下循环 500 次,容量仍能保持在 $821 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,而 ANDC/TiO_{2-x}/S 复合正极在 $0.5C$ 下循环 500 次后,容量甚至能够保持在更高水平($995 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)。

图 10 所示为天然生物质碳在锂硫电池正极材料中的应用。由图 10 可看出,锂硫电池正极材料中的生物质种类及其衍生碳具有众多优点,如高导电性、高比表面积、高孔隙率以及异质元素掺杂等。得益于这些优势,天然生物质衍生碳材料在锂硫电池中的应用是一个非常具有发展前景的研究方向。

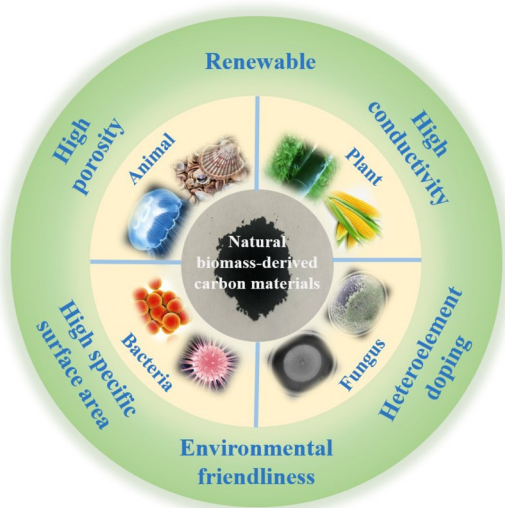


图 10 天然生物质碳在锂硫电池正极中的应用

Fig. 10 Application of natural biomass-derived carbon in cathode materials for lithium sulfur batteries

2 结论与展望

基于生物质来源广泛、绿色环保的天然优势,以及其衍生碳材料导电性优异、孔隙率高、杂原子掺杂的特点,越来越多的生物质衍生碳材料应用于锂硫电池正极材料设计。目前,研究者多注重于两个方面:一是对碳材料的形貌调控,提高载硫量,以达到最佳物理固硫效果;二是将碳材料与其他材料复合,构建特殊结构,增强对多硫化物的化学吸

附能力,削弱穿梭效应,提高活性物质的利用率。

尽管如此,仍有许多技术尚不成熟,如许多碳材料制备过程中都需要热解和化学活化,过程繁琐,造成能源消耗和成本增加等问题。若想获得更长远的发展,还需对生物质衍生碳材料的制备工艺加以改进。在未来锂硫电池正极材料的研发中,应注重以下几个方面的探究:

- 1) 本着绿色环保、可再生的主题,在生物质材料的选取上尽量避开会产生较多经济成本与人类生存关系密切的材料,减少不必要的浪费;
- 2) 针对不同的材料,选择最优的制备方法,应因“材”而异,尽可能简化合成工艺;
- 3) 为发挥电池高能量密度的优势,尽量降低正极材料中非活性物质的含量。

此外,改进和完善将生物质碳材料应用于锂硫电池正极材料制备的技术,使之满足工业化和规模化生产的要求也是未来需要进一步努力的方向。

REFERENCES

- [1] MA Bei-bei, CHEN Shui-jiao, HUANG Ye-wei, et al. Electrochemical lithium storage performance of three-dimensional foam-like biocarbon/MoS₂ composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(1): 255–264.
- [2] LU Shi-jie, LIU Yang, HE Zhen-jiang, et al. Synthesis and properties of single-crystal Ni-rich cathode materials in Li-ion batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(4): 1074–1086.
- [3] QIN Mu-lan, YIN Chang-yu, XU Wen, et al. Facile synthesis of high capacity P2-type Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ cathode material for sodiumion batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(7): 2074–2080.
- [4] 陈小波, 陈世龙, 林永寿, 等. 高安全高能量锂离子电池设计: 高电压层状正极材料[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 2912–2919.
CHEN Xiao-bo, CHEN Shi-long, LIN Yong-shou, et al. Design of high-safety and high-energy density lithium ion battery: High voltage layered cathode materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 2912–2919.
- [5] WANG Rui-rui, WU Ren-bing, DING Chao-fan, et al.

- Porous carbon architecture assembled by cross-linked carbon leaves with implanted atomic cobalt for high-performance Li-S batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 1–15.
- [6] 阮丁山, 李玲, 杜柯, 等. Mg-Y共掺杂高电压钴酸锂正极材料的合成及其性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(3): 1026–1031.
- RUAN Ding-shan, LI Ling, DU Ke, et al. Synthesis of Mg-Y Co-doped cobalt oxide cathode material and its performance at high voltage[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(3): 1026–1031.
- [7] HOU Zhi-guo, ZHANG Xue-qian, DONG Meng-fei, et al. A large format aqueous rechargeable $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ battery with high energy density and long cycle life[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(3): 783–788.
- [8] 吴涛, 叶嘉明, 李昌明, 等. 镍钴锰酸锂三元正极材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(10): 6–9, 14.
- WU Tao, YE Jia-ming, LI Chang-ming, et al. Research progress of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ternary anode material[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(10): 6–9, 14.
- [9] 张婷, 林森, 于建国. 磷酸铁锂正极材料的制备及性能强化研究进展[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(6): 31–40.
- ZHANG Ting, LIN Sen, YU Jian-guo. Research progress in synthesis and performance enhancement of LiFePO_4 cathode materials[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(6): 31–40.
- [10] 李豫云, 李虹, 向明武, 等. 锂硫电池自支撑正极材料的研究进展[J]. *功能材料*, 2021, 52(5): 5033–5041.
- LI Yu-yun, LI Hong, XIANG Ming-wu, et al. Research progress of self-supported cathode materials for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(5): 5033–5041.
- [11] 杨玉艳, 周丽丽, 陈兴华, 等. 锂硫电池正极用氮掺杂的多孔碳纤维载体材料的研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(6): 167–171.
- YANG Yu-yan, ZHOU Li-li, CHEN Xing-hua, et al. Nitrogen-doped porous carbon fiber support materials cathode of lithium sulfur battery[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(6): 167–171.
- [12] 查成, 张天宇, 季雨辰, 等. 锂硫电池正极材料的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(4): 1352–1360.
- ZHA Cheng, ZHANG Tian-yu, JI Yu-chen, et al. Research progress of cathode materials for lithium-sulfur battery[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 40(4): 1352–1360.
- [13] YANG Yuan, ZHENG Guang-yuan, CUI Yi. Nanostructured sulfur cathodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 3018–3032.
- [14] 孙春水, 郭德才, 陈剑. 碳化木耳多孔碳的制备及在硫正极中的应用[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(6): 2060–2068.
- SUN Chun-shui, GUO De-cai, CHEN Jian. The preparation and research of carbonized agaric material for sulfur cathodes[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(6): 2060–2068.
- [15] JEONG Y C, KIM J H, NAM S, et al. Rational design of nanostructured functional interlayer/separator for advanced Li-S batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(38): 1870268.
- [16] ZHANG Ying, LIU Bo-yang, EMILY H, et al. A carbon-based 3D current collector with surface protection for Li metal anode[J]. *Nano Research*, 2017, 10(4): 1356–1365.
- [17] JIANG Jiang-hui, WANG An-bang, WANG Wei-kun, et al. P(VDF-HFP)-poly(sulfur-1,3-diisopropenylbenzene) functional polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 46: 114–122.
- [18] ZHANG Wang, WU Zhen-yu, JIANG Hai-long, et al. Nanowire-directed templating synthesis of metal-organic framework nanofibers and their derived porous doped carbon nanofibers for enhanced electrocatalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(41): 14385–14388.
- [19] KAUSAR A, RAFIQUE I, MUHAMMAD B. Electromagnetic interference shielding of polymer/nanodiamond, polymer/carbon nanotube, and polymer/nanodiamond-carbon nanotube nanobifilter composite: A review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 56(4): 347–363.
- [20] PEI Fei, AN Tai-hua, ZANG Jun, et al. From hollow carbon spheres to N-doped hollow porous carbon bowls: rational design of hollow carbon host for Li-S batteries[J]. *Advanced Energy Materials*. 2016, 6(8): 1502539.
- [21] JI Xiu-lei, LEE K T, NAZAR L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 500–506.
- [22] LEI Wei-xin, WANG Xu-ri, ZHANG Ya-wen, et al. Facile synthesis of Fe_3C nano-particles/porous biochar cathode materials for lithium sulfur battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 853: 157024.
- [23] ZHANG Yuan-yuan, WAN Qi-jin, YANG Nian-jun. Recent advances of porous graphene: synthesis, functionalization, and electrochemical applications[J]. *Small*, 2019, 15(48): 1903780.

- [24] 沙畅畅, 毛杨杨, 曹永安, 等. 用于锂硫电池正极的生物质碳材料制备与应用[J]. 石油化工高等学校学报, 2020, 33(3): 1-7.
- SHA Chang-chang, MAO Yang-yang, CAO Yong-an, et al. Preparation and application of biomass-derived carbon materials in lithium-sulfur battery cathode materials[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2020, 33(3): 1-7.
- [25] LIN Xia-jing, YANG Ai-li, HUANG Guo-he, et al. Treatment of Aquaculture Wastewater through Chitin/ZnO Composite Photocatalyst[J]. Water, 2019, 11(2): 310.
- [26] WANG Wen-qian, MENG Qiu-yu, LI Qi, et al. Chitosan derivatives and their application in biomedicine[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2020, 21(2): 487.
- [27] CHEN C, LEE S H, CHO M, et al. Cross-linked chitosan as an efficient binder for Si anode of Li-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(4): 2658-2665.
- [28] MAGNACCA G, GUERRETTA F, VIZINTIN A, et al. Preparation, characterization and environmental/electrochemical energy storage testing of low-cost biochar from natural chitin obtained via pyrolysis at mild conditions[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 883-893.
- [29] WU Xiao-yu, LI Song-mei, WANG Bo, et al. Free-standing 3D network-like cathode based on biomass-derived N-doped carbon/graphene/g-C₃N₄ hybrid ultrathin sheets as sulfur host for high-rate Li-S battery[J]. Renewable Energy, 2020, 158: 509-519.
- [30] ZHANG X Q, CUI Y L, ZHONG Y, et al. Cobalt disulfide-modified cellular hierarchical porous carbon derived from bovine bone for application in high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 551: 219-226.
- [31] LIANG Ye-ru, WU Ding-cai, FU Ruo-wen. Carbon microfibers with hierarchical porous structure from electrospun fiber-like natural biopolymer[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1119.
- [32] ZHANG Bin, XIAO Min, WANG Shuan-jin, et al. Novel hierarchically porous carbon materials obtained from natural biopolymer as host matrixes for lithium-sulfur battery applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15): 13174-13182.
- [33] HAN Jian-mei, CHEN Xia, XI Bao-juan, et al. High-surface-area nitrogen/phosphorus dual-doped hierarchical porous carbon derived from biochar for sulfur holder[J]. ChemistrySelect, 2018, 3(36): 10175-10181.
- [34] WANG Zhi-feng, ZHANG Xiao-min, LIU Xiao-li, et al. High specific surface area bimodal porous carbon derived from biomass reed flowers for high performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 569: 22-33.
- [35] LIU Yu-ping, BARNSCHIEDT Y, PENG Man-hua, et al. A biomass-based integral approach enables Li-S full pouch cells with exceptional power density and energy density[J]. Advanced Science, 2021, 8(14): 2101182.
- [36] YUAN Gang, ZHANG Wei-cai, LI Hui-min, et al. Non-tubular-biomass-derived nitrogen-doped carbon microtubes for ultra high-area-capacity lithium-ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 580: 638-644.
- [37] YAN Zhan-heng, YANG Qin-wen, WANG Qing-hong, et al. Nitrogen doped porous carbon as excellent dual anodes for Li- and Na-ion batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(2): 583-588.
- [38] ZHANG Yan-lei, LI Shi-ying, TANG Zhi-shu, et al. Xanthoceras sorbifolia seed coats derived porous carbon with unique architecture for high rate performance supercapacitors[J]. Diamond and Related Materials, 2018, 91: 119-126.
- [39] ZHONG Yu, XIA Xin-hui, DENG Sheng-jue, et al. Popcorn inspired porous macrocellular carbon: Rapid puffing fabrication from rice and its applications in lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials. 2018, 8(1): 1701110.
- [40] ZHOU Xin-hong, LI Lan-feng, DONG Shan-mu, et al. A renewable bamboo carbon/polyaniline composite for a high-performance supercapacitor electrode material[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(3): 877-882.
- [41] GU Xing-xing, WANG Ya-zhou, LAI Chao, et al. Microporous bamboo biochar for lithium-sulfur batteries[J]. Nano Research, 2015, 8(1): 129-139.
- [42] HWANG Yun-ju, JEONG S K, SHIN J S, et al. High capacity disordered carbons obtained from coconut shells as anode materials for lithium batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 448(1/2): 141-147.
- [43] LÜ Wei-ming, WEN Fu-sheng, XIANG Jian-yong, et al. Peanut shell derived hard carbon as ultralong cycling anodes for lithium and sodium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 533-541.
- [44] ZHANG Jun, XIANG Jia-yuan, DONG Zi-min, et al. Biomass derived activated carbon with 3D connected architecture for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 116: 146-151.

- [45] XIAO Qing-hui-qiang, LI Gao-ran, LI Min-jie, et al. Biomass-derived nitrogen-doped hierarchical porous carbon as efficient sulfur host for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 44: 61–67.
- [46] SUN Zhen-jie, WANG Shuan-jin, YAN Long-long, et al. Mesoporous carbon materials prepared from litchi shell as sulfur encapsulator for lithium-sulfur battery application[J]. *Journal of Power Sources* 2016, 324: 547–555.
- [47] XUE Ming-zhe, XU Hong, TAN Yan, et al. A novel hierarchical porous carbon derived from durian shell as enhanced sulfur carrier for high performance Li-S batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 893: 115306.
- [48] ZHONG Yu, XIA Xin-hui, DENG Sheng-jue, et al. Spore carbon from *aspergillus oryzae* for advanced electrochemical energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(46): 1805165.
- [49] SHEN Sheng-hui, XIA Xin-hui, ZHONG Yu, et al. Implanting niobium carbide into trichoderma spore carbon: A new advanced host for sulfur cathodes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(16): 1900009.
- [50] ZHOU Shi-yuan, HU Jin-yuan, LIU San-gui, et al. Biomimetic micro cell cathode for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 72: 104680.
- [51] GU Xing-xing, LI Hui, WEN Hong-yu, et al. From agaric hydrogel to nitrogen-doped 3D porous carbon for high-performance Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(3): 1136–1147.
- [52] LI Shi-qi, WARZYWODA J, WANG Shu, et al. Bacterial cellulose derived carbon nanofiber aerogel with lithium polysulfide catholyte for lithium-sulfur batteries[J]. *Carbon*, 2017, 124: 212–218.
- [53] WU Wen-lu, PU Jun, WANG Jian, et al. Biomimetic bipolar microcapsules derived from *staphylococcus aureus* for enhanced properties of lithium-sulfur battery cathodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(12): 01702373.

Research progresses on natural biomass-derived carbon applied in cathode materials for lithium sulfur batteries

LIU Wen-hui^{1,2}, LIU Mei-jia^{1,2,3}, GUO Cheng¹, WANG Shou-juan^{1,2}, LI Yong³, KONG Fan-gong^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China;
2. Key Lab of Pulp and Paper Science & Technology, Ministry of Education, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China;
3. Advanced Materials Institute, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China)

Abstract: Lithium-sulfur (Li-S) batteries exhibit high theoretical specific capacity (1675 mA·h/g) and energy density (2600 W·h/kg), thus they are regarded as one of the most promising high energy density storage systems. In spite of these significant advantages, there are several problems and challenges that have to be solved for Li-S batteries. For example, the low electrical conductivity of sulfur, shuttle effect and loss of active substances caused by the polysulfide dissolved in electrolyte, and the volume expansion during the delithium/lithium intercalation reaction, directly lead to low coulombic efficiency, poor cyclical stability, rapid capacity decay, which seriously hinder the commercialization of Li-S batteries. In recent years, natural biomass-derived carbon materials, as sulphur-coated materials, have been widely used as cathode materials, showing excellent electrochemical performance. Their natural advantages of high conductivity, large specific surface area, heterogeneous element doping and low price can greatly improve the utilization rate of sulfur and inhibit the shuttle effect of polysulfide. This paper systematically summarizes the synthesis and optimization of natural biomass-derived carbon materials from diverse sources, and their applications as the hosts for storing sulfur. Moreover, the future research direction of electrode materials is prospected.

Key words: biomass; carbon materials; lithium-sulfur battery; cathode material; porous structure

Foundation item: Project(2019BSHZ0015) supported by the Young Doctoral Cooperation Fund of Science, Education and Industry Integration Technology Innovation Project, China; Project(31971605) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2020KJC-ZD06) supported by the Science, Education and Industry Integration Innovation Pilot Project of Shandong Province, China

Received date: 2021-08-03; **Accepted date:** 2021-09-13

Corresponding author: LIU Mei-jia; Tel: +86-13777899716; E-mail: lmj84899434@163.com

KONG Fan-gong; Tel: +86-15963130528; E-mail: kfgwsj1566@163.com

(编辑 李艳红)