

摘要

随着社会的不断发展，众多电子设备、电动汽车等产品被广泛投入使用，这也使得人们对储能系统的要求不断提高。锂硫电池因其拥有高的理论比容量，投入成本低，与环境有很好的相容性等特点，使得研究者在努力研发改进该电池系统的不足之处，以及不断完善其性能并将其代替传统锂离子电池广泛投入使用方面寄予厚望。在不断地研究中发现，单质硫以及放电过程产生的硫化物有很差的导电性，且反应过程中也存在着一定的“穿梭效应”。负极材料金属锂亦存在着易腐蚀与反应过程产生的锂枝晶等问题。针对这种新型储能系统所带来的问题，探究能够解决以上问题并且使其发挥出更好的性能手段显得尤为重要。本文意在探究掺 Ni 的 Fe_2O_3 作为正极的基体材料不同比例掺硫对电池性能的影响。实验采用水热法合成 $\text{Ni}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 硫负载基体材料，并对其按 1:3、1:4、1:5 比例进行载硫。分别对其电极材料进行物理表征测试，主要手段有 X 射线衍射测试、扫描电子显微镜测试。以及对所装备的电池进行性能测试，通过循环伏安测试对比其电极反应的可逆性，通过电化学阻抗谱观察各比例对应的阻抗大小，通过充放电测试判断其循环稳定性。实验结果表明 $\text{Ni}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 可以作为理想的锂硫电池正极载硫材料，并且载硫比为 1:3 时表现出更好的电池性能。关键词：锂硫电池；正极基体材料；电化学性能

引言

随着科技的不断发展，人们对能源的依赖也越来越强，对储能设备的要求也是日益增加。一直以来化石能源不断地为社会发展提供动力，但因其储量有限并且对环境有很大程度上的污染等问题，使得人们展开了对新型能源的探索与研究，核能、风能、太阳能等这些一次能源就被研究甚广，然而这些一次能源属于自然能源，在使用过程中受地域和存储的限制，成本也较高，投入使用过程中稳定性也不高，不能保证供电以及发电的连续性和平衡性，所以该能源不能被普遍使用。因此研究重心转移到了新型可再生能源的能量转化上，重点研究能源储存系统，二次电池就是新型能源储存系统中的一种。近几十年中电子设备领域多以锂离子电池为主，锂离子电池因其使用安全性高，放电电压相对较高，使用寿命较长，且具有较高的能量密度等优点。在众多储能系统中占据了不容小觑的地位。但是目前投入市场应用的锂离子电池能量密度最大不高于 300Wh/Kg，并且锂离子电池的造价也比较高。受制于锂离子电池的理论比容量，锂离子电池的开发也已经近乎达到极限。在人们对于储能要求越来越高的趋势下，人们仍需探索研发具有更高能量密度且成本低的电池来满足对能量的需求。上世纪中期一种新的电池体系出现在了人们的视野里，该电池体系是以金属锂作为电池的负极，单质硫作为电池的正极。并且理论上的多电子传递机制与高能量密度已经得到证实。而且这种锂硫电池理论比容量要比传统的锂离子电池高出 3 到 5 倍[1]，投入成本也更低，对环境友好，符合绿色发展的理念。是目前最具研究价值的电池体系之一。

1 绪论

1.1 锂硫电池的介绍 1.1.1 锂硫电池简介

锂硫电池是以锂元素作为负极，硫元素作为正极材料的电池体系，具有较高的理论比容量，主要由正极，负极，电解液和隔膜构成。由于电池性能较传统锂离子电池有整体的提高受到了世界广泛的关注。其结构图如图 1.1

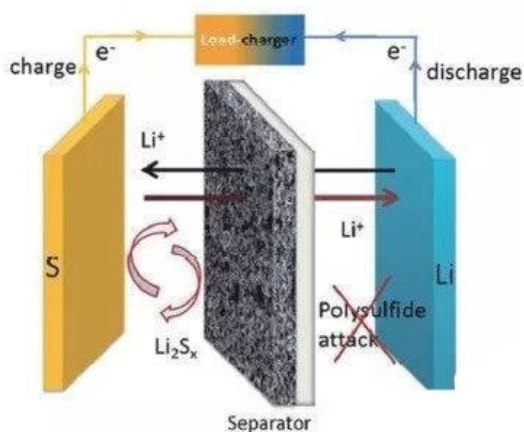


图 1.1

1.1.2 锂硫电池的原理

锂硫电池充放电过程的反应机理与锂离子电池有所区别，锂离子电池涉及的是离子脱嵌机理，而锂硫电池是电化学机理。放电过程[2]分三步进行，首先是正极环状结构的 S₈ 被还原成 Li₂S₈，其次随着还原反应的继续进行，Li₂S₈ 又被还原成 Li₂S_n，其中 n 取值为 3 到 7，该反应是电池放电过程的重要组成部分。最后以上反应生成的多硫化物还会被

继续还原生成 Li_2S_2 和 Li_2S ，该反应的进行是维持电池放电过程的主力。在充放电曲线 [3] 中也能观察到该过程放电平台更长一些。充电过程的反应即为放电反应的逆反应。该电池化学能与电能之间的转换就是 S-S 键在反应中的产生与断开引起的 [4]。其原理图如图 1.2

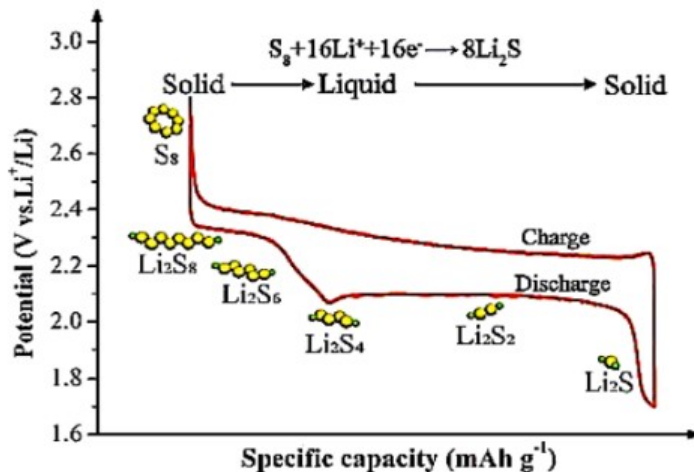


图 1.2

1.1 锂硫电池的研究进展

1.2.1 锂硫电池负极研究进展

在锂硫电池的研究中 [5]，金属锂是理想的负极材料，因其具有理论比容量高，氧化电位极低等特点，这些特点可以使电池的能量密度显著提高。然而金属锂在现有的负极材料中电化学性能是最活泼的，随之而来的是锂硫电池研发过程中需要克服的问题与缺陷：

- a. 锂做负极材料 [6] 容易被腐蚀，导致电池活性物质含量降低，因此锂硫电池的能量损耗大大加剧。目前研究主要通过溅射，表面包覆等方法对锂金属负极进行保护。
- b. 有机电解液中金属锂的沉积速率比锂离子的扩散速率大很多，因此在锂硫电池循环过程中，极易产生锂枝晶刺穿隔膜接触正极造成电池内部短路的情况，由此带来安全隐患。针对此类问题研究者主要是根据锂硫电池结构组

成开展了对锂枝晶“穿梭效应”的抑制工作。主要方法 [7] 有：①隔膜 [8] 处改善 如：碳纤维薄膜做夹层 ②改善隔膜 如：全氟磺酸薄膜锂化 ③负极改善 如：通过溅射，表面包覆等方式在锂金属表面形成无机盐沉积，玻璃电解质层或聚合物薄层 ④电解质内改善 如：在电解质中加入可以与金属锂表面反应产生离子导电致密的保护层的添加剂等。

1.2.2 锂硫电池正极研究进展

锂硫电池正极的研究相比负极就更多一些，正极材料很大程度上影响着电池的能量密度 [9]，基于市场对质量小电量大的电池需求，锂硫电池正极材料的研究也就成为了重要课题之一。针对锂硫电池正极材料 [10] 研究中产生的问题与解决方法具体如下：

- a. 硫元素以及他的放电过程产生的 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$) 的本征导电性很差，所以需要添加大量的导电物质，研究人员一般选择与碳材料、导电高分子材料等复合来提高导电性能，但这也会使能量密度降低。

b. 电池充放电过程中形成的多硫化物极易溶解在电解液中，造成“穿梭效应”。对此问题采用的相应改善措施有①电解液中加添加剂抑制多硫化锂“穿梭效应”②导电聚合物做正极硫载体，利用导电聚合物的化学键和原子键混合作用的优势抑制“穿梭效应”同时也提高了电池循环的稳定性。③多孔碳与硫复合正极抑制硫化物扩散等。

c. 硫与 Li_2S 的密度相差比较大，两种物质相互转化引起的体积变化破坏材料结构。为此研究者设计特殊形貌结构来缓解活性位点在锂化过程中的膨胀问题。

1.3 锂硫电池基体材料的研究现状

1.3.1 基体材料的引入

随着市场对电池性能的要求不断提高，研究者们通过不断完善正极材料来使电池性能更加完美，目前的导电性差，多硫化物引起的“穿梭效应”这些问题主要被从导电性能、孔隙度、极性三个方面对电池进行改进。孔隙度高的材料能有效吸附溶解的多硫化物，也能为电子和锂离子的迁移提供通道。极性材料捕获多硫化物的能力更强，能缓解“穿梭效应”使电池的循环更稳定。具体引入基体材料有：碳基材料、导电聚合物材料、金属化合物材料等。

1.3.2 硫碳复合材料

硫碳复合材料[11]主要解决的是硫正极不导电以及电池导电率低等问题，碳材料导电性能好，因此碳基正极材料被广泛应用，被采用的碳材料[11]主要有：多孔碳，多壁碳纳米管与碳纤维，石墨烯，碳球等。由于多孔碳拥有良好的孔隙率，所以对于聚硫离子的纳米级结构有很好的控制，可以使硫呈现出更高的电化学活性，从而提高电池导电率。该优势在介孔碳和微孔碳有较好的体现。介孔碳复合材料制备工程较微孔碳更复杂些。石墨烯在已知导体中有最快的电子传输速度，经过功能化处理的石墨烯也可以明显起到对多硫化物的吸附作用。只是石墨烯价格昂贵，批量生产难度较大。总体来讲硫碳复合正极材料较传统锂电池相比无论是性能方面还是安全性方面都有显著提高。

1.3.3 硫与导电聚合物复合材料

导电聚合物是一种有着高导电率的高分子聚合物[13]，有着可以改善锂硫电池反应过程中存在着相应问题的特殊表面特征与分子结构。该复合材料表面呈疏松多孔状，有利于单质硫的固定与硫化物的吸附，并且表面丰富的官能团也可以与反应中间产物多硫化物产生键合，可以有效的抑制多硫化物溶解在电解液中所带来的穿梭效应。目前主要用于正极复合材料的物质[14]有：聚吡咯，聚苯胺，聚噻吩，聚丙烯腈等。

1.3.4 硫和金属化合物复合材料

金属化合物[15]由于本身的能带结构和晶格缺陷，使得他们具有良好的导电性。碳材料和多硫化锂两者之间存在较大的极性差异，这致使他们之间的化学作用很弱，因此不能阻止聚硫化锂溶解于电解质中造成的“穿梭效应”现象，相比于碳材料而言，金属氧化物具有更高的振实密度，更高的电导性，充分的极性活性位点，于多硫化锂之间能产生更强的化学相互作用[16]，因此一些金属氧化物也是碳基材料很好的替代品。金属氮化物与金属氧化物和金属硫化物相比有着更高的导电率。

2013 年，She 等人制备了蛋黄壳结构的二氧化钛和硫复合材料，其结构图如图 1.3，这种材料二氧化钛球内部是空心的，可以对硫反应生成的硫化锂体积膨胀带来的问题进行缓解。经实验测得 0.5 倍率下，最开的比容量为

1030 mAhg⁻¹, 循环 1000 次容量剩余率仍可达到 98.4%, 每次循环容量衰减仅为 0.033%。因此硫与金属化合物复合材料开始了更广泛的研究与应用。

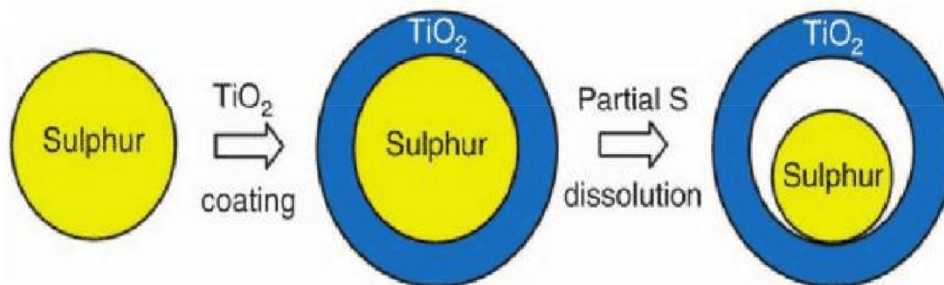


图 1.3

1.3.5 有机硫化物复合正极材料

有机硫化物[17]复合材料做正极的研究已经有 40 年左右了, 有机硫化物充放电是通过 S-S 键的键合和断裂来完成的, 大量研究证实有机共轭硫化物中 S-S 键拥有良好的过剩电子储存能力。和其他有机硫化物相比优势明显。正极材料选用有机硫化物其表现出工作电压, 能量密度以及循环性能等都非常好。但是仍然存在难以提高 S 在该材料中的含量, 硫碳键不稳固, 硫易脱落, S-S 键断裂难以复合导致材料失效等问题。若研发出提高有机物中硫的稳定性与含量有效手段, 那么该材料在提高能量密度的发展上便是一个可观的进步。

1.3.6 MOF 基材料 (金属有机骨架材料)

金属有机框架材料是以金属离子为连接点[18], 有机配体做支撑的有序材料。因其有较大的比表面积和高孔隙率、孔径大小可调节、电化学活性活泼、化学性质稳定、可以抑制硫以及硫化物在电解液中的溶解等优点, 被应用[19]于许多电池领域。

2011 年 Tarascon 和他的合作者合成的 MIL-100 (Cr) 做正极硫的载体, 测试结果显示经过 50 圈的循环测试, 其性能优于多孔碳材料。由此打开了 MOF 材料在锂硫电池正极应用的大门。但是存在导电性差的问题, 这些材料中硫的利用率很低, 因此还需要进一步合理设计 MOF 基材料和其衍生物材料提高电池整体性能。为了改善 MOF 材料的导电性, 使其在锂硫电池正极材料方面充分发挥作用, 研究者们通过将 MOF 材料与其他导电性高的材料复合或者将 MOF 材料做为前躯体, 通过高温碳化的方法来提高导电性, 从而实现 MOF 材料在锂硫电池正极材料中的应用。

1.4 钛基金属化合物载硫基体材料的研究进展

为了不断完善锂硫电池的性能, 正极材料不断研发更新, 很多材料都对电池性能的提升起到很大的作用, 其中碳基材料和金属化合物材料作为锂硫电池正极材料的研究更为多些, 并且实验表明这两种材料很大程度上的提升了电池的性能。但是却也因其自身的一些特性使得进一步完善反应受限。碳材料是非极性材料, 与多硫化物有着较弱的亲和性, 对“穿梭效应”的抑制效果不理想, 金属氧化物因其自身导电性差, 使得多硫化物转化为硫化锂的效率偏低。针对该两点问题, 钛基化合物对此有着更为理想的改善效果, 二维过渡金属本身就具有高的导电性[20], 从

Liang 等人的二维导电片状 Ti₂C 作为锂硫电池正极载硫体的实验中, 我们可以得知 Ti₂C 与多硫化物之间存在着较强的

Ti-S 键的键合作用，可有效吸附多硫化物，表面的活性位点也可以进一步促进了多硫化物向硫化锂进行转变。因此钛基化合物有很大的研究前景，并且目前的研究不断更新，更是通过掺杂，合成等不同手段对其进行改造。例如：Tao 等人制备的 Ti407 相就具有的表面氧空位缺陷，这使得它的导电性明显增，其中存在的大量空余活性 Ti 位点，也可以使硫化物进行选择性的沉积与吸附。电池的整体的的逆容量和循环性能因此有了很好的提升。

2 实验制备

2.1 实验材料及所需设备仪器

2.1.1 实验试剂材料

试剂名称	型号/纯度	产地
六水三氯化铁	分析纯	成都艾科达化学试剂有限公司
去离子水	合格	渤海大学
六水硫酸镍	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
硫粉	分析纯	天力化学试剂有限公司
导电碳	SUPEER P Li	苏州晟尔诺科技有限公司
PVDF(粘合剂)	HSV900	阿科玛化工有限公司
N-甲基吡咯烷酮	分析纯	亚泰联合化工有限公司
铝箔	电池级	上海鲁剑金属材料有限公司
正负极电池壳	CR2025	天津中能锂业有限公司
电解液	分析纯	天津中能锂业有限公司
隔膜	分析纯	天津中能锂业有限公司
高纯度锂片	分析纯	天津中能锂业有限公司
垫片	CR2032	贝克(深圳)能源科技有限公司
弹片	CR2032	贝克(深圳)能源科技有限公司
氩气	高纯	锦州安锦气体有限公司

2.1.2 实验设备仪器

仪器名称	型号	产地
电子天平	FA2004B	上海天美天平仪器有限公司
超声波清洗机	JP-060S	深圳市洁盟清洗设备有限公司
磁力搅拌器	85-2A	金坛区西城新瑞仪器厂
真空干燥箱	DZF-6020	上海一恒科学仪器有限公司
离心机	AXTG16G	盐城市安信实验有限公司
鼓风干燥箱	MYO-101-MBS	山东威瑞科教仪器有限公司
手动纽扣电池切片机	MSK-T-07	深圳市科晶智达科技有限公司
粉末压片机	769YP-15	天津市科器高新技术公司
真空手套箱	JMS	南京九门自控技术有限公司
小型液压纽扣电池封口机	MSK-110	深圳市科晶智达科技有限公司
扣式电池测试系统	CT-4008T-5V10mA-164	深圳市新威尔电子有限公司
电化学分析仪	CHI800D	上海辰华仪器有限公司

2.1 实验过程

2.1.1 Ni@Fe₂O₃ 的制备与载硫过程

将 2.7 克 FeCl₃ · 6H₂O 溶于 50ml 去离子水中配置成 FeCl₃ 溶液，使用超声清洗仪充分使其溶解。取 10ml FeCl₃ 溶液逐滴加入 100ml 沸水中制得 Fe(OH)₃ 胶体，随后温度调 0 加入 0.13142g 的 Ni₂SO₄ · 6H₂O 制备成掺 Ni 的 Fe₂O₃ 基体材料。冷却后倒入水热釜中，将其温度设置为 170℃ 水热 1h。而后将所得材料倒入离心管中进行离心，并用去离子水清洗三次，放入鼓风干燥箱中进行干燥。将干燥后的材料充分研磨称量重量，重复上述步骤直到得出基体材料 0.6g 以上。将基体材料和硫粉分别按 1: 3, 1: 4, 1: 5 的比例研磨，在真空干燥箱中 155℃ 加热 20h。

2.1.2 电极的制备

将掺杂不同比例硫粉的基体材料从真空干燥箱中取出充分研磨，每份称取 0.35g 加入 0.1g 导电碳和 0.4545g 11% 的 PVDF（粘合剂）再加入 N-甲基吡咯烷酮直至磁力搅拌器可以搅动为止。取出搅拌过夜的电极材料用小刀均匀刮在铝箔片上放在真空干燥箱中 50℃ 烘干 20 小时。取出铝箔片将其切成直径为 10mm 的圆形极片，称量每个极片的质量。

2.1.3 电池的组装

每个比例跳出三个刮板均匀质量相同或数值差较小的极片放入真空手套箱中，将负极电池壳平放在 A4 纸上，将电极片有负极材料的一侧朝上平铺在负极壳的正中间取两片隔膜沾取电解液铺在电极上，随后依次放入高纯度锂片、垫片、弹片最后扣上正极壳。取出装好的电池进行压实，完成电池组装。

3 物理表征分析

3.1 X 射线衍射测试

3.1.1 X 射线衍射原理

X 射线衍射是高速运动的粒子轰击晶体时，晶体中原子内层电子发生跃迁，晶体为 X 射线作用的光栅，其中众多原子产生的相干散射（也称衍射）即为每个原子产生的散射波相互干涉叠加的结果。不同的衍射结果可以反映出晶

体内原子的不同分布规律。

2.1.1 X 射线衍射结果与分析

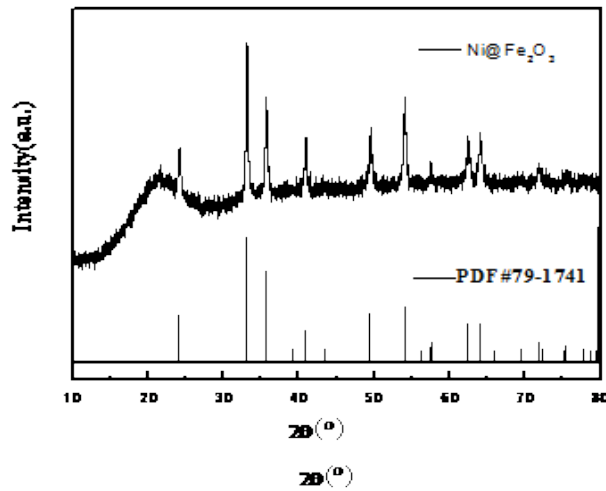


图 3.1

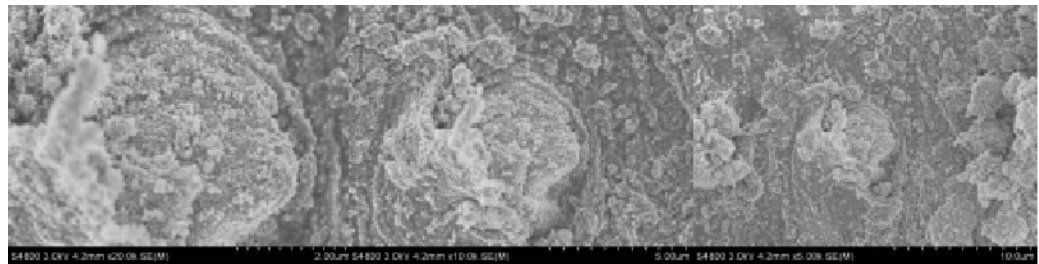
上图即为制备的硫正极基体材料 X 射线衍射谱，图像显示该测试物质与 PDF#79-1741 标准卡衍射峰一一对应，并且没有杂峰，证明该物质即为所需基体材料 Ni@Fe₂O₃。图中衍射峰也较为尖锐，说明该晶体结晶良好。有利于实验下一步的进行。

2.2 电子扫描电镜测试

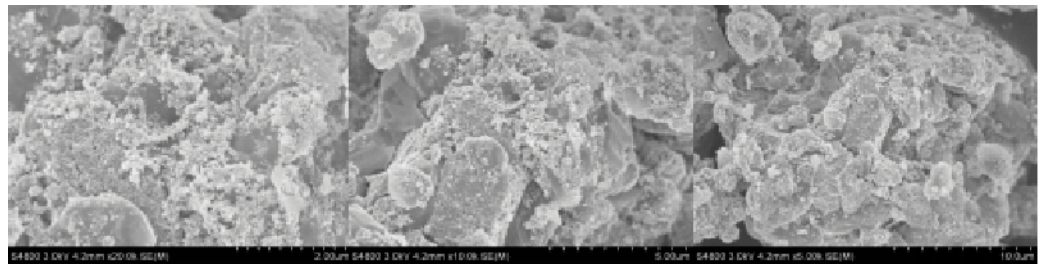
2.2.1 扫描电子显微镜测试原理

将在加速电压作用下的电子束经进行电子透镜聚焦[21]，对待测样品逐行进行扫描，待测样品的物理信号被激发，并且被发送到接收器。接收器对这些物理信号进行一定比例的按顺序放大从而呈现出肉眼可见的表面特征。

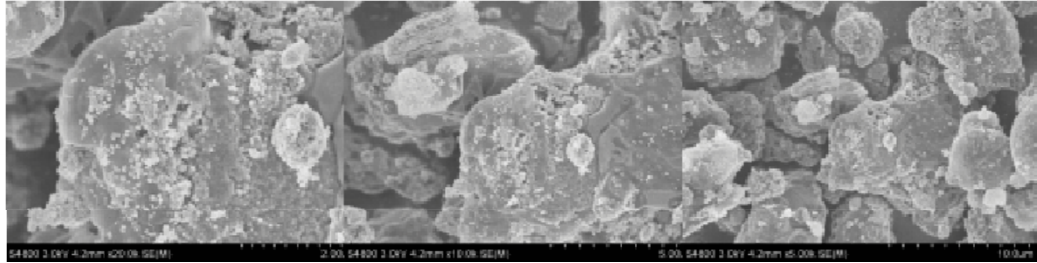
2.2.2 扫描电子显微镜测试结果与分析



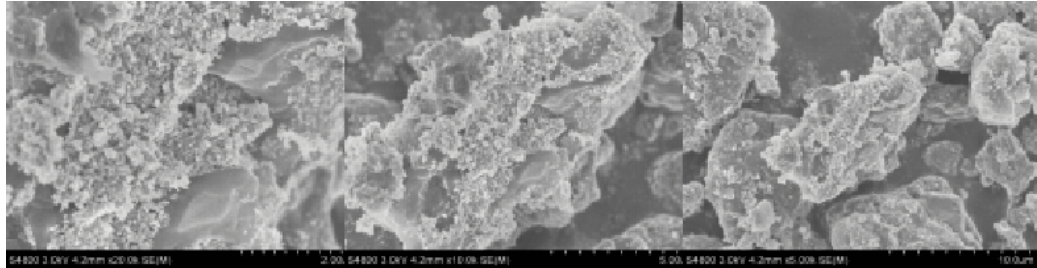
(a) (b) (c)



(d) (e) (f)



(g) (h) (i)



(j) (j) (k) 图 3.2

(a)Ni@Fe2O3 20k (b)Ni@Fe2O3 10k (c)Ni@Fe2O3 5k

(d)Ni@Fe2O3:S=1:3 20k (e)Ni@Fe2O3:S=1:3 10k (f)Ni@Fe2O3:S=1:3 5k

(g)Ni@Fe2O3:S=1:4 20k (h)Ni@Fe2O3:S=1:4 10k (i)Ni@Fe2O3:S=1:4 5k

(j)Ni@Fe2O3:S=1:5 20k (k)Ni@Fe2O3:S=1:5 10k (l)Ni@Fe2O3:S=1:5 5k

图 3.2 为掺 Ni 的 Fe₂O₃ 基体材料和不同比例掺硫下比例尺分比为 20k、10k、5k 下的 SEM 图，从图中可以看出基体材料呈颗粒状，其表面凹凸不平，存在明显的褶皱和缝隙，该形貌有利于载硫。载硫后材料对比来看载硫比 1:3 时材料表面更加平坦，粒径分布较为均匀，而 1:4 和 1:5 比例下载硫材料出现不同程度的团聚现象，粒径分布不均匀，该状态下的电极材料粒子之间联系较为松散，使得电极材料体积增大，减小电池的能量密度，并且在反应过程中更容易导致正极材料脱落。对比不同载硫比材料，载硫比为 1:3 时电极表面有更好的形态特征，更适合做电极材料。

4 电化学分析测试

4.1 循环伏安测试

4.1.1 循环伏安测试原理

该测试原理[22]为在待测电极两端加上等腰三角形的脉冲电压，该等腰三角形脉冲电压特点是前后电位方向相反，扫描电位成对称变化。如此一个扫描便可完成电极内的一组氧化还原反应，得出的电流电压曲线便可呈现出相应的氧化峰与还原峰。

4.1.2 循环伏安测试曲线及性能分析

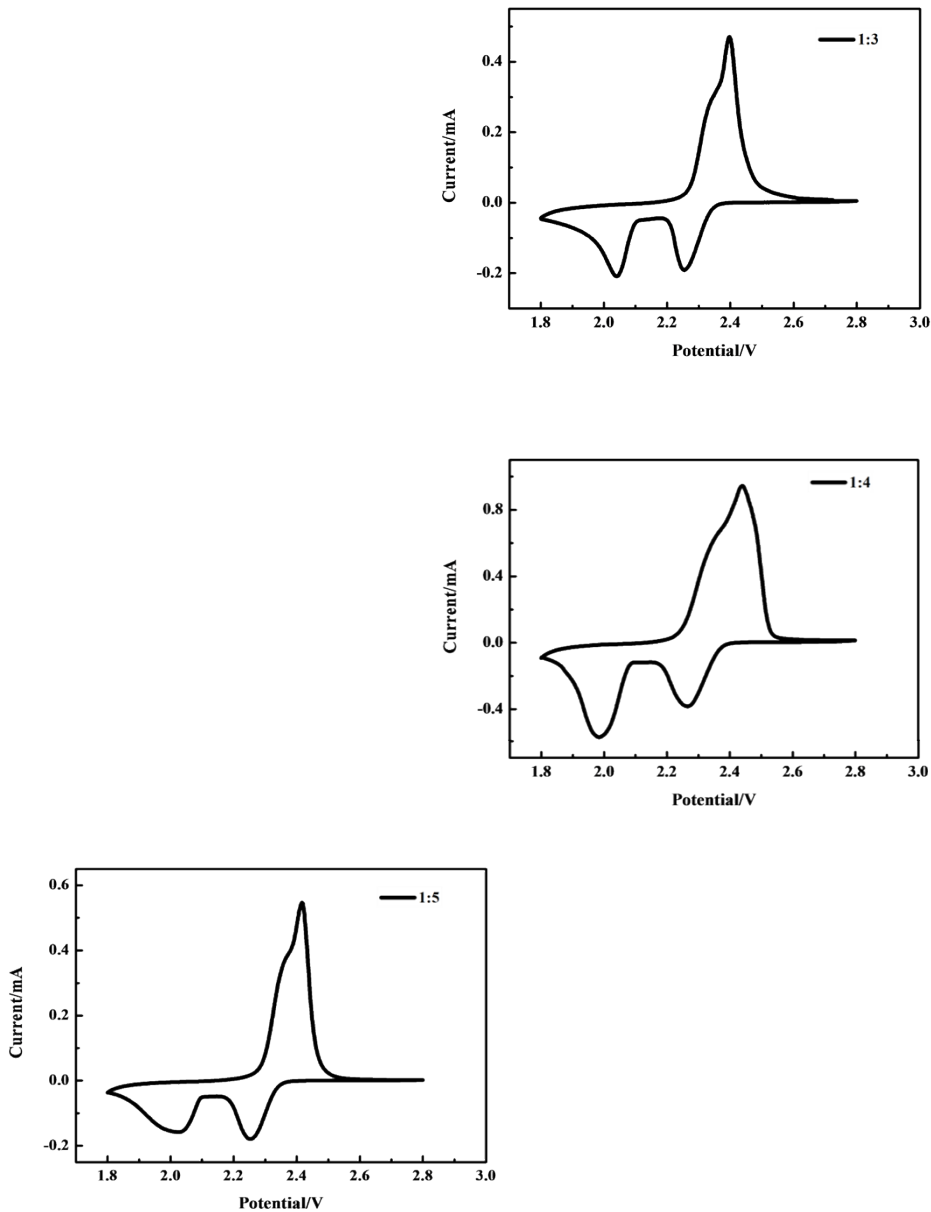


图 4.1

图 4.1 为三个载硫比下的循环伏安曲线，其中载硫比为 1:3 时在 2.39V 左右出现氧化峰，在 2.25V 和 2.04V 左右出现两个还原峰。载硫比为 1:4 时，在 2.44V 左右出现一个氧化峰，在 2.26V 和 1.98V 左右出现两个还原峰。载硫比为 1:5 时，在 2.41V 左右出现一个氧化峰，在 2.25V 和 2.02V 左右出现两个还原峰。对比以上数据，1:3 比例下的还原峰偏移位置更小，并且峰更加尖锐，说明该比例下电池有更好的可逆性，电池性能更加稳定。

4.1 交流阻抗测试

4.1.1 交流阻抗测试原理

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/205321223042011222>

4.1.2